

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-505225

(P2001-505225A)

(43)公表日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	Q Y
C 0 8 K 5/541		C 0 8 L 21/00	
C 0 8 L 21/00		101/00	
101/00		C 0 8 K 5/54	
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 61 頁)	
(21)出願番号 特願平11-513639		(71)出願人 シーケイ・ワイトコ・コーポレーション アメリカ合衆国コネチカット州06831, グ リニッチ, ワン・アメリカン・レーン	
(86) (22)出願日 平成10年8月21日(1998.8.21)		(72)発明者 クルーズ, リチャード・ダブリュー アメリカ合衆国ニューヨーク州10598, ヨ ークタウン・ハイツ, モントロス・ロード 171	
(85)翻訳文提出日 平成11年4月21日(1999.4.21)		(72)発明者 ピックウェル, ロバート・ジェイ アメリカ合衆国ニューヨーク州14150, ト ナワンダ, コーンウォール・アベニュー 334	
(86)国際出願番号 PCT/US 98/17391		(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)	
(87)国際公開番号 WO 99/09036			
(87)国際公開日 平成11年2月25日(1999.2.25)			
(31)優先権主張番号 60/056, 566			
(32)優先日 平成9年8月21日(1997.8.21)			
(33)優先権主張国 米国 (US)			
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, C N, ID, JP, KR, SG, US			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 充填材含有ゴム用保護化メルカプトシラン・カップリング剤

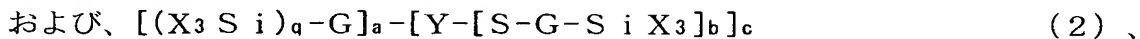
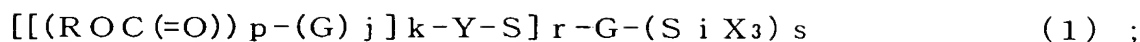
(57)【要約】

本発明は、メルカプト官能基の水素原子が置換されている新規の保護化メルカプトシランに関する。本発明は、この保護化メルカプトケイ素化合物の製造法、さらにまた、充填材含有ゴム中でのそれらの利用を含んでいる。本発明で説明される保護化メルカプトシラン類は、有機重合体へのカップリングには不活性のままで、充填材とその有機重合体との混合を進めることができるという点で斬新である。これら保護化メルカプトケイ素化合物のカップリング反応は、適切な脱保護化剤の添加により誘発される。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1.



から成る群から選ばれる保護化メルカプトシラン：

式中：

Yは、望ましくは、以下の基： $-\text{C}(\text{=NR})-$ ； $-\text{SC}(\text{=NR})-$ ； $-\text{SC}(\text{=O})-$ ； $-\text{OC}(\text{=O})-$ ； $-\text{S}(\text{=O})-$ ； $-\text{S}(\text{=O})_2-$ ； $-\text{OS}(\text{=O})_2-$ ； $(-\text{NR})\text{S}(\text{=O})_2-$ ； $-\text{SS}(\text{=O})-$ ； $-\text{OS}(\text{=O})-$ ； $(-\text{NR})\text{S}(\text{=O})-$ ； $-\text{SS}(\text{=O})_2-$ ； $(-\text{S})_2\text{P}(\text{=O})-$ ； $-(\text{-S})\text{P}(\text{=O})-$ ； $-\text{P}(\text{=O})(-)_2$ ； $(-\text{S})_2\text{P}(\text{=S})-$ ； $-(\text{-S})\text{P}(\text{=S})-$ ； $-\text{P}(\text{=S})(-)_2$ ； $(-\text{NR})_2\text{P}(\text{=O})-$ ； $(-\text{NR})(\text{-S})\text{P}(\text{=O})-$ ； $(-\text{O})(\text{-NR})\text{P}(\text{=O})-$ ； $(-\text{O})(\text{-S})\text{P}(\text{=O})-$ ； $(-\text{O})_2\text{P}(\text{=O})-$ ； $-(\text{-O})\text{P}(\text{=O})-$ ； $-(\text{-NR})\text{P}(\text{=O})-$ ； $(-\text{NR})_2\text{P}(\text{=S})-$ ； $(-\text{NR})(\text{-S})\text{P}(\text{=S})-$ ； $(-\text{O})(\text{-NR})\text{P}(\text{=S})-$ ； $(-\text{O})(\text{-S})\text{P}(\text{=S})-$ ； $(-\text{O})_2\text{P}(\text{=S})-$ ； $-(\text{-O})\text{P}(\text{=S})-$ ；および $-(\text{-NR})\text{P}(\text{=S})-$ 、から成る群から選ばれる多価の種： $(\text{Q})_z\text{A}(\text{=E})$ であり、ここで、その不飽和ヘテロ原子(E)に付いている原子Aは、基Gを経由してケイ素原子に連結されている硫黄に付いており：

各Rは、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各Rは1から18個の炭素原子を含んでおり；

各Gは、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される一価もしくは多価の基で、1から18個の炭素原子を含んでおり、Gは、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α 、 β 不飽和カルボニルを含んでいるシランでなく、且つ、若しGが一価なら、Gは水素原子であり得ることを前提条件とし；

Xは、独立に、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RC}(\text{=O})\text{O}-$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}_2\text{NO}-$ 或いは $\text{R}_2\text{N}-$ 、 $-\text{R}$ 、 $-(\text{OSiR}_2)_t(\text{OSiR}_3)$ からなる群から選ばれる基であり、ここで、RおよびGの各々は、上と同じであり、そし

て少なくとも一つのXは-Rではなく；

pは0から5であり；rは1から3であり；zは0から2であり；qは0から6であり；aは0から7であり；bは1から3であり；jは0から1であるが、pが1の場合だけ0であり、；cは1から6であり；tは0から5であり；sは4から3であり；kは1から2であって、(A)若しAが炭素、硫黄またはスルホニルであれば、(i) $a + b = 2$ そして(ii) $k = 1$ であり；(B)若しAがリンであれば、(i) $c > 1$ で且つ(ii) $b = 1$ でなければ、 $a + b = 3$ で、いずれの場合も $a = c + 1$ であり；そして(C)若しAがリンであれば、kは2であることが前提条件である。

2. Rが、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、フェニル、トリル、フェネチル、ノルボルニル、ノルボルネニル、エチルノルボルニル、エチルノルボルネニル、エチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキセニルおよびシクロヘキシルシクロヘキシル基からなる群から選ばれる、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

3. 式(1)で規定される、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

4. 式(2)で規定される、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

5. 部分的に加水分解されている、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

6. Yが、 $-OC(=O)-$ ； $-SC(=O)-$ ； $-S(=O)-$ ； $-OS(=O)-$ ； $-$ ； $(-S)P(=O)-$ ；および $-P(=O)(-)_2$ から成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

7. その分子内のG基中の炭素原子の和が3から18である、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

8. Xが、メトキシ、エトキシ、イソブトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、アセトキシおよびオキサマー基から成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

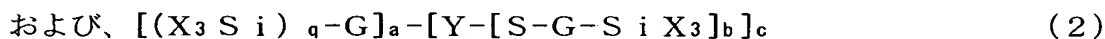
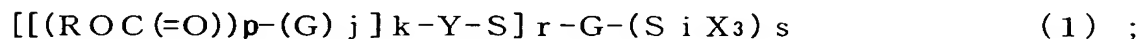
9. pが0から2であり；Xが $RO-$ または $RC(=O)O-$ であり；Rが水素

、フェニル、イソプロピル、シクロヘキシル、イソブチル基から成る群から選ばれ；Gが置換フェニルまたは、C₂からC₁₂の置換直鎖アルキルである、請求の範囲第1項に記載の保護化メルカプトシラン。

10. a. ゴム、保護化メルカプトシランおよび無機充填材を混合し；
- b. 工程(a)の混合物に、そのメルカプトシランを脱保護化するための脱保護化剤および硬化剤を混合し、そして
- c. その混合物を硬化させる、

工程を含んでなる、充填材含有ゴムの製造方法。

11. メルカプトシランが、



から成る群から選ばれる、請求の範囲第10項に記載の方法；

式中、Yは、多価の種： $(Q)_z A (=E)$ であり、ここで、その不飽和ヘテロ原子(E)に付いている原子(A)は、基Gを経由してケイ素原子に連結されている硫黄に付いており；

各Rは、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各Rは1から18個の炭素原子を含んでおり；

各Gは、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される一価もしくは多価の基で、1から18個の炭素原子を含んでおり、Gは、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α , β 不飽和カルボニルを含んでいるシランではなく、且つ、若しGが一価なら、Gは水素原子であり得ることを前提条件とし；

Xは、独立に、 $-C l$ 、 $-B r$ 、 $R O -$ 、 $R C(=O) O -$ 、 $R_2 C = N O -$ 、 $R_2 N O -$ 或いは $R_2 N -$ 、 $-R$ 、 $-(O S i R_2)_t (O S i R_3)$ から成る群から選ばれる基であり、ここで、RおよびGの各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つのXは $-R$ ではなく；

Qは、酸素、硫黄もしくは $(-N R -)$ であり；

Aは、炭素、硫黄、リン、もしくはスルホニルであり；

Eは、酸素、硫黄もしくはNRであり；

pは0から5であり；rは1から3であり；zは0から2であり；qは0から6であり；aは0から7であり；bは1から3であり；jは0から1であるが、pが1の場合だけ0であり、；cは1から6であり；tは0から5であり；sは1から3であり；kは1から2であって、(A) 若しAが炭素、硫黄またはスルホニルであれば、(i) $a + b = 2$ そして (i i) $k = 1$ であり；(B) 若しAがリンであれば、(i) $c > 1$ で且つ (i i) $b = 1$ でなければ、 $a + b = 3$ で、いずれの場合も $a = c + 1$ であり；そして (C) 若しAがリンであれば、kは2であることが前提条件である。

12. 該メルカプトシランが、2-トリエトキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-トリメトキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-(メチルジメトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；3-トリメトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；トリエトキシシリルメチル-チオアセタート；トリメトキシシリルメチル-チオアセタート；トリイソプロポキシシリルメチル-チオアセタート；メチルジエトキシシリルメチル-チオアセタート；メチルジメトキシシリルメチル-チオアセタート；メチルジメイソプロポキシシリルメチル-チオアセタート；ジメチルジエトキシシリルメチル-チオアセタート；ジメチルメトキシシリルメチル-チオアセタート；ジメチルイソプロポキシシリルメチル-チオアセタート；2-トリイソプロポキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-(メチルジエトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(メチルジイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(ジメチルエトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(ジメチルメトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(ジメチルイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセタート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-トリプロポキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-メチルジエトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-メチルジイソプロポキシシリル-1-プロピルチオアセタート；1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルシクロヘキサン；1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-3-チオアセチルシ

クロヘキサン；2-トリエトキシシリル-5-チオアセチルノルボルネン；2-トリエトキシシリル-4-チオアセチルノルボルネン；2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-5-チオアセチルノルボルネン；2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルノルボルネン；1-(1-オキソ-チア-5-トリエトキシシリルフェニル)安息香酸；6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-5-ヘキシルチオアセタート；8-トリエトキシシリル-1-オクチルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-7-オクチルチオアセタート；6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-5-オクチルチオアセタート；8-トリメトキシシリル-1-オクチルチオアセタート；1-トリメトキシシリル-7-オクチルチオアセタート；10-トリエトキシシリル-1-デシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-9-デシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-2-ブチルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-3-ブチルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-3-メチル-2-ブチルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-3-メチル-3-ブチルチオアセタート；3-トリメトキシシリル-1-プロピル-1-プロピルチオアセタート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオパルミタート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオオクトエート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオベンゾエート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオ-2-エチルヘキサノエート；3-メチルジアセトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-トリアセトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；2-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセタート；1-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオアセタート；1-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセタート；トリス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)トリチオホスフェート；ビス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)メチルジチオホスホナート；ビス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)エチルジチオホスホナート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルジメチルチオホスフィナート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルジエチルチオホスフィナート；トリス-(3-トリエトキシシリル-

1-プロピル) テトラチオホスフェート; ビス- (3-トリエトキシシリル-1-プロピル) メチルトリチオホスホナート; ビス- (3-トリエトキシシリル-1-プロピル) エチルトリチオホスホナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルジメチルジチオホスフィナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルジエチルジチオホスフィナート; トリス- (3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル) トリチオホスフェート; ビス- (3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル) メチルジチオホスホナート; ビス- (3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル) エチルジチオホスホナート; 3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルジメチルチオホスフィナート; 3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルジエチルチオホスフィナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルメチルチオサルフェート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルメタンチオスルホナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルエタンチオスルホナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルベンゼンチオスルホナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルトルエンチオスルホナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルナフタレンチオスルホナート; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルキシレンチオスルホナート; トリエトキシシリルメチルメチルチオサルフェート; トリエトキシシリルメチルメタンチオスルホナート; トリエトキシシリルメチルエタンチオスルホナート; トリエトキシシリルメチルベンゼンチオスルホナート; トリエトキシシリルメチルトルエンチオスルホナート; トリエトキシシリルメチルナフタレンチオスルホナート; トリエトキシシリルメチルキシレンチオスルホナート、から成る群から選ばれる請求の範囲第11項に記載の方法。

13. Yが-C(=O)-である、請求の範囲第11項に記載の方法。

14. XがRO-であり、シランが式(1)のシランで、 $r=1$ で、そして $s=1$ である、請求の範囲第13項に記載の方法。

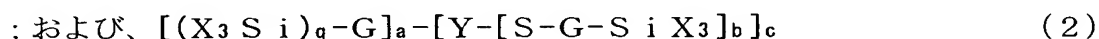
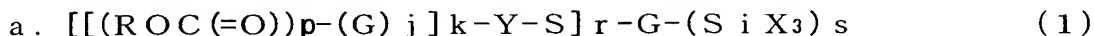
15. 反応1)メルカプトシランと希望する生成物中に存在するチオエステル基に対応する酸無水物との反応; 2)メルカプトシランのアルカリ金属塩と適切な酸無水物もしくは酸ハライドとの反応; 3)メルカプトシランとエステルとの間でのエステル交換反応; 4)チオエステルシランと他のエステルとの間でのエステル交換反応; 5)1-シラ-2-チアシクロペンタンもしくは1-シラ-2

-チアシクロヘキサントエステルとの間でのエステル交換反応；6) 紫外線、熱もしくは適切なラジカル開始剤を触媒とする、アルケン-官能性シランの炭素-炭素二重結合を横断するチオ酸のラジカル付加反応（この場合そのチオ酸がチオカルボン酸なら、この二つの試薬を、どちらが他方に加えられるとしても、その付加が進む前に実質的な反応の進行を保障するような方法でお互いに接触させる）；および7) チオ酸のアルカリ金属塩とハロアルキルシランの反応、から成る群から選ばれる、保護化メルカプトシランを製造する方法。

16. 酸塩化物または酸無水物が、それぞれ、無機の酸塩化物または無機の酸無水物である、請求の範囲第15項に記載の方法。

17. 製造されるメルカプトシランが、請求の範囲第12項に記載のメルカプトシランである、請求の範囲第16項に記載の方法。

18.



式中：

Yは-C(=O)-；

各Rは、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各Rは1から18個の炭素原子を含んでおり；

各Gは、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される一価もしくは多価の基で、1から18個の炭素原子を含んでおり；Gは、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α ， β 不飽和カルボニルを含んでいるいるシランでなく、且つ、若しGが一価なら（即ちP=0なら）、Gは水素原子であることを前提条件とし；

Xは、独立に、-Cl、-Br、RO-、RC(=O)O-、R₂C=NO-、R₂NO-或いはR₂N-、-R、-(OSiR₂)_t(OSiR₃)からなる群から選ばれる基であり、RおよびGの各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つのXは-Rではなく；

pは0から5であり；rは1から3であり；zは0から2であり；qは0から

6であり；aは0から7であり；bは1から3であり；jは0から1であるが、pが1の場合だけ0であり、；cは1から6、望ましくは1から4であり；tは0から5であり；sは1から3であり；kは1から2である；

から成る群から選ばれる保護化メルカプトシラン；

b. 有機重合体；および

c. 充填材；

を含んでなる、ゴム組成物。

19. 次式： $X_3SiGSC(=O)GC(=O)SGSiX_3$ のシラン；

ここで、各Rは、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各Rは1から18個の炭素原子を含んでおり；

各Gは、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される二価の基で、1から18個の炭素原子を含んでおり；Gは、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α 、 β 不飽和カルボニルを含んでいるシランではないことを前提条件とし；

Xは、独立に、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 或いは R_2N- 、 $-R$ 、 $-(OSiR_2)_t(OSiR_3)$ からなる群から選ばれる基であり、ここで、RおよびGの各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つのXは $-R$ ではなく；そして

tは0から5である。

20. 次式：

$$[[(ROC(=O))_p(G)_j]_k - Y - S]_r - G - (SiX_3)_s \quad (1) ;$$

$$\text{および、} [(X_3Si)_q - G]_a - [Y - [S - G - SiX_3]_b]_c \quad (2)$$

からなる群から選ばれるメルカプトシラン、であるシラン；

式中：

Yは $-C(=O)-$ ；

Rは、カルボニル基に付いている第1炭素を含んでおり、そして、 C_2-C_{12} アルキル基であり、

各Gは、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換に

より誘導される一価もしくは多価の基で、1から18個の炭素原子を含んでおり；Gは、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α 、 β 不飽和カルボニルを含んでいるシランではなく、且つ、若しGが一価なら、Gは水素原子であり得ることを前提条件とし；

Xは、独立に、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 或いは R_2N- 、 $-R$ 、 $-(OSiR_2)_t(OSiR_3)$ からなる群から選ばれる基であり、ここで、RおよびGの各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つのXは $-R$ ではなく；そして

pは0から5であり；rは1から3であり；qは0から6であり；aは0から7であり；bは1から2であり；jは0から1であるが、pが1の場合だけ0であり；cは1から6であり；tは0から5であり；sは1から3であり；kは1から2であり；そして $a + b = 2$ 、である。

【発明の詳細な説明】

充填材含有ゴム用保護化メルカプトシラン・カップリング剤

発明の属する技術分野

本発明は潜在性の硫黄シランカップリング剤に関する：即ち、これらカップリング剤は、それらを活性化することが有用であると見做される時まで活性を抑えた状態にある。本発明はまた、無機の充填材とこれらシランカップリング剤を含むゴムの製造に関し、さらにまた該シランの製造にも関する。

発明の背景

ゴム中で硫黄-含有カップリング剤を利用する従来技術の大半は、次のタイプの化学結合： $S-H$ （メルカプト）、 $S-S$ （ジスルフィドもしくはポリスルフィド）または $C=S$ （チオカルボニル）の一種またはそれ以上を含むシラン類を含んでいる。メルカプトシラン類は、非常に少ない添加量で極めて優れたカップリング性を示すが、それらの、有機重合体との大きい化学的反応性のために、加工中に許容できない程、粘度が大きくなり、そして早期硬化（スコーチ）を起こす。この好ましくない性質は、それらの臭気により一層深刻化する。その結果、より反応性の小さい他のカップリング剤が開発されてきた。かくて、カップリング性とそれに関連する最終的性質、加工性および所要添加水準の間で、妥協点を見付けなくてはならず、相変わらず、メルカプトシランの場合に必要なよりも、実質的に多いカップリング剤の添加が必要になり、そして最適条件以下の加工条件で処理することもしばしば必要になり、この両者は、コストをより高くすることになる。

従来技術は、 $CH_3C(=O)S(CH_2)_{1-3}Si(OR)_3$ [M. G. Voronkov et. al., Inst. Org. Khim., Irkutsk, Russia] および $HOC(=O)CH_2CH_2C(=O)S(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ [米国特許第3,922,436号明細書（発明者：R. Bell達）] のような、アシルチオアルキルシラン類を開示している。TakeishiおよびSugawaraは、日本特許：JP63270751A2に、一般式： $CH_2=C(CH_3)C(=O)S(CH_2)_{1-6}Si(OCH_3)_3$ で表される化合物をタイヤトレッド組成物で利用することを開示しているが、これ

らの化合物は、そのチオエステルのカルボニル基に対する α 、 β 不飽和結合が、混練工程中もしくは貯蔵中に重合するという望ましくない性能を持っているので好ましくない。

Yves BomalおよびOliver Durel（オーストラリア特許：AU-A-10082・97号）による従来技術は、 $R^1_n X_{3-n} Si-(Ar)_p-S(C=O)-R$ （式中： R^1 はフェニルもしくはアルキル； X はハロゲン、アルコキシ、シクロアルコキシ、アシルオキシまたはOH； Alk はアルキル； Ar はアリール； R はアルキル、アルケニルもしくはアリール； n は0から2；そして m と p は、それぞれ0または1であるが、共に0ではない）で示される構造のシラン類をゴム中で使用することを開示している。しかし、この従来技術では、式（1P）の構造の組成物は、機能化シロキサン類と組合わせて使用しなければならないことを明記している。さらに、この従来技術は、式（1P）の化合物を潜在的メルカプトシラン・カップリング剤として使用することを開示してもいいし、示唆してもおらず、それらを潜在的メルカプトシラン源として利用すれば利点が得られるであろう何等かの方法でこれらの化合物を利用することを開示してもいいし、示唆してもいいし、示唆でもない。

米国特許第4, 519, 430号明細書（発明者：Ahamd達）および第4, 184, 998号明細書（発明者：Shippy達）には、メルカプトシランをイソシアナートでブロック（保護）して、タイヤ組成物に添加される固体状にすることが開示されているが、このメルカプトタンは加熱中にタイヤと反応し、これは熱的機構なので、加工中の任意の時間に起きる可能性がある。このシランの目的は、メルカプトシランの硫黄の臭いを避けることであり、そのタイヤの加工を改善することではない。さらに、用いられるイソシアナートは、そのシランを製造するために使用する時とゴムの加工中に放出される時に、毒性の問題を持っている。

米国特許第3, 957, 718号明細書（発明者：Porchet達）は、シリカ、フェノールプラスト或いはアミノプラストおよび、ザンテート、チオザンテートおよびジチオカーバメートのようなシラン類を含む組成物を開示しているが；この従来技術は、これらシラン類を潜在的メルカプトシラン・カップリング

剤として使用することを開示してもいいし、示唆してもおらず、それらを潜在的メルカプトシラン源として利用することの利点を開示してもいいし、示唆してもいい。ここで説明したような欠点を持たないで、メルカプトシラン類の利点を発揮する有効な潜在性カップリング剤に対する要求は残っている。

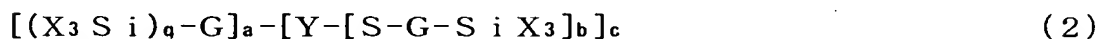
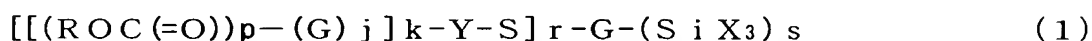
本発明の要約

本発明のシラン類は、そのメルカプト基が保護されている（ブロックされている）メルカプトシラン誘導体である；即ち、そのメルカプト水素原子が他の基（以後“保護化基”として引用する）で置換されている。特に、本発明のシラン類は、その保護化基が一重結合で硫黄に直接化学的に結合している不飽和ヘテロ原子もしくは炭素を含んでいる保護化メルカプトシラン類である。この保護化基は、場合によっては、一種またはそれ以上のカボキシラートエステルまたはカルボン酸官能基で置換されていてもよい。無機充填材含有ゴムの製造におけるこれらのシラン類の使用は、脱保護化剤を使用することにより、それら保護化シランがゴム製造工程中に脱保護化されることを示している。

本発明の詳細な説明

シラン構造物

この保護化メルカプトシラン類は、次の式(1-2)で示される：



式中：

Yは、望ましくは、以下の基：-C(=NR)-；-SC(=NR)-；-SC(=O)-；(-NR)C(=O)-；(-NR)C(=S)-；-OC(=O)-；-OC(=S)-；-C(=O)-；-SC(=S)-；-C(=S)-；-S(=O)-；-S(=O)₂-；-OS(=O)₂-；(-NR)S(=O)₂-；-SS(=O)-；-OS(=O)-；(-NR)S(=O)-；-SS(=O)₂-；(-S)₂P(=O)-；(-S)P(=O)-；-P(=O)(-)₂；(-S)₂P(=S)-；-(-S)P(=S)-；-P(=S)(-)₂；(-NR)₂P(=O)-；(-NR)(-S)P(=O)-；(-O)(-NR)P(=O)-；(-O)(-S)P(=O)-；(-O)₂P(=O)-；-(-O)P(=O)-；-(-NR)P(=O)-；(-NR)₂P(=S)-；(-NR)(-S)P(=S)-；(-O)(-NR)P(=S)-；(-O)

$(-S)P(=S)-$; $(-O)_2P(=S)-$; $-(-O)P(=S)-$; および $-(-NR)P(=S)-$ 、
から成る群から選ばれる多価の種: $(Q)_zA(=E)$ であり、ここで、その不
飽和ヘテロ原子 (E) に付いている原子 A は、基 G を経由してケイ素原子に連結
されている硫黄に付いており;

各 R は、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも含んでいないこともある
直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラル
キル基から選ばれ、各 R は 1 から 18 個の炭素原子を含んでおり;

各 G は、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換に
より誘導される一価もしくは多価の基で、1 から 18 個の炭素原子を含んでおり
; G は、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α , β
不飽和カルボニルを含んでいるシランではなく、且つ、若し G が一価なら (即ち
 $P=0$ なら)、G は水素原子であることを前提条件とし;

X は、独立に、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO-
-或いは R_2N- 、 $-R$ 、 $-(OSiR_2)_t(OSiR_3)$ からなる群から選ばれる基
であり、ここで R および G の各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つの X
は $-R$ ではなく;

Q は、酸素、硫黄もしくは $(-NR-)$ であり;

A は、炭素、硫黄、リン、もしくはスルホニルであり;

E は、酸素、硫黄もしくは NR であり;

p は 0 から 5 であり; r は 1 から 3 であり; z は 0 から 2 であり; q は 0 から
6 であり; a は 0 から 7 であり; b は 1 から 3 であり; j は 0 から 1 であるが、
p が 1 の場合だけ 0 であり; c は 1 から 6、望ましくは 1 から 4 であり; t は 0
から 5 であり; s は 1 から 3 であり; k は 1 から 2 であって、(A) 若し A が炭
素、硫黄またはスルホニルであれば、(i) $a+b=2$ そして (i i) $k=1$ で
あり; (B) 若し A がリンであれば、(i) $c>1$ で且つ (i i) $b=1$ でなけ
れば、 $a+b=3$ で、いずれの場合も $a=c+1$ であり; そして (C) 若し A が
リンであれば、k は 2 であることが前提条件である。

本明細書で用いられる“アルキル”に含まれるのは、直鎖、分岐および環式ア

ルキル基であり、そして“アルケニル”に含まれるのは、一つまたはそれ以上の

炭素-炭素二重結合を含む直鎖、分岐および環式アルケニル基である。特定のアルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソブチルであり、そして特定のアラルキルは、フェニル、トリルおよびフェネチルである。本明細書で用いられる“環式アルキル”もしくは“環式アルケニル”に含まれるのは、二環式およびより高次環状構造物であり、そしてまた、アルキル基でさらに置換されている環状構造物である。代表的な例に含まれるのは、ノルボルニル、ノルボルネニル、エチルノルボルニル、エチルノルボルネニル、エチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキセニルおよびシクロヘキシルシクロヘキシル基である。

本発明のシラン中に存在する官能基 ($-Y-S-$) の代表的な例は、チオカルボキシレートエステル: $-C(=O)-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“チオカルボキシレートエステル・シラン”である) ; ジチオカルボキシレート: $-C(=S)-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“ジチオカルボキシレートエステル・シラン”である) ; チオカーボナートエステル: $-O-C(=O)-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“チオカーボナートエステル・シラン”である) ; ジチオカーボナートエステル: $-S-C(=O)-S-$ および $-O-C(=S)-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“ジチオカーボナートエステル・シラン”である) ; トリチオカーボナートエステル $-S-C(=S)-S-$: (この官能基を有する任意のシランは“トリチオカーボナートエステル・シラン”である) ; ジチオカーバメートエステル: $-N-C(=S)-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“ジチオカーバメートエステル・シラン”である) ; チオスルホナートエステル: $-S(=O)_2-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“チスルホナートエステル・シラン”である) ; チオサルフェートエステル: $-O-S(=O)_2-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“チオサルフェートエステル・シラン”である) ; チオスルファメートエステル: $(-N-)S(=O)_2-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“チオスルファメートエステル・シラン”である) ; チオスルフィナートエステル: $C-S(=O)-S-$ (この官能基を有する任意のシランは“チオスルフィナートエステル・シラン”である) ; チオサルファイトエステル: $-O-S(=O)-S-$

- (この官能基を有する任意のシランは“チオサルファイトエステル・シラン”である) ; チオサルフィメートエ

ステル : N-S(=O)-S- (この官能基を有する任意のシランは“チオサルフィメートエステル・シラン”である) ; チオホスフェートエステル : $\text{P(=O)(O-)}_2(\text{S-})$ (この官能基を有する任意のシランは“チオホスフェートエステル・シラン”である) ; ジチオホスフェートエステル : P(=O)(O-)(S-)_2 または $\text{P(=S)(O-)}_2(\text{S-})$ (この官能基を有する任意のシランは“ジチオホスフェートエステル・シラン”である) ; トリチオホスフェートエステル : P(=O)(S-)_3 または P(=S)(O-)(S-)_2 (この官能基を有する任意のシランは“トリチオホスフェートエステル・シラン”である) ; テトラチオホスフェートエステル : P(=S)(S-)_3 (この官能基を有する任意のシランは“テトラチオホスフェートエステル・シラン”である) ; チオホスファメートエステル : $-\text{P(=O)(-N-)(S-)}$ (この官能基を有する任意のシランは“チオホスファメートエステル・シラン”である) ; ジチオホスファメートエステル : $-\text{P(=S)(-N-)(S-)}$ (この官能基を有する任意のシランは“ジチオホスファメートエステル・シラン”である) ; チオホスホルアミデートエステル : $(-\text{N-})\text{P(=O)(O-)(S-)}$ (この官能基を有する任意のシランは“チオホスホルアミデートエステル・シラン”である) ; ジチオホスホルアミデートエステル : $(-\text{N-})\text{P(=S)(O-)(S-)}_2$ または $(-\text{N-})\text{P(=S)(O-)(S-)}$ (この官能基を有する任意のシランは“ジチオホスホルアミデートエステル・シラン”である) ; トリチオホスホルアミデートエステル : $(-\text{N-})\text{P(=S)(S-)}_2$ (この官能基を有する任意のシランは“トリチオホスホルアミデートエステル・シラン”である) である。

本発明の新規のシラン類は、Y基が、 $-\text{C(=NR)-}$; $-\text{SC(=NR)-}$; $-\text{SC(=O)-}$; $-\text{OC(=O)-}$; $-\text{S(=O)-}$; $-\text{S(=O)}_2-$; $-\text{OS(=O)}_2-$; $(-\text{NR})\text{S(=O)}_2-$; $-\text{SS(=O)-}$; $-\text{OS(=O)-}$; $(-\text{NR})\text{S(=O)-}$; $-\text{SS(=O)}_2-$; $(-\text{S})_2\text{P(=O)-}$; $-(\text{-S})\text{P(=O)-}$; $-\text{P(=O)(-)}_2$; $(-\text{S})_2\text{P(=S)-}$; $-(\text{-S})\text{P(=S)-}$; $-\text{P(=S)(-)}_2$; $(-\text{NR})_2\text{P(=O)-}$; $(-\text{NR})(-\text{S})\text{P(=O)-}$; $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P(=O)-}$; $(-\text{O})(-\text{S})\text{P(=O)-}$; $(-\text{O})_2\text{P(=O)-}$; $-(\text{-O})\text{P(=O)-}$; $-(\text{-NR})\text{P(=O)-}$; $(-\text{N}$

$R)_2 P(=S)-$; $(-NR)(-S)P(=S)-$; $(-O)(-NR)P(=S)-$; $(-O)(-S)P(=S)-$; $(-O)_2 P(=S)-$; $-(-O)P(=S)-$; および $(-NR)P(=S)-$ 、

であるシランである。これらの中で特に望ましいのは、 $-OC(=O)-$; $-SC(=O)-$; $-S(=O)-$; $-OS(=O)-$; $-(-S)P(=O)-$ および $-P(=O)(-)_2$ である。

もう一つの新規のシランは、Yが $RC(=O)-$ ：式中、Rは、そのカルボニルに付いている第1炭素を有している、 C_2-C_{12} アルキル基、望ましくは、 C_6-C_8 アルキル基である、シランである。

もう一つの望ましい新規の構造は、 $X_3 SiGSC(=O)GC(=O)SGSiX_3$ ：式中Gは二価の炭化水素の形である。

Gの例は、 $-(CH_2)_n-$ （式中、nは、1から12である）、ジエチレンシクロヘキサン、1, 2, 4-トリエチレンシクロヘキサンおよびジエチレンベンゼンである。この分子中のG基中の炭素原子の和は、3から18より望ましくは6から14である。この保護化メルカプトシラン類中の、このような炭素量は、無機充填剤が有機重合体に分散することを容易にし、それによって、その充填材含有硬化ゴムの諸性質のバランスを改善する。

望ましいR基は、 C_1 から C_4 のアルキル基および水素である。

Xの特定例は、メトキシ、エトキシ、イソブトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、アセトキシおよびオキサマートである。メトキシ、アセトキシおよびエトキシが推奨される。少なくとも一つのXは、反応性（即ち、加水分解性）でなければならない。

望ましい態様は、pが0から2であり；Xが $PO-$ もしくは $RC(=O)O-$ であり；Rが水素、フェニル、イソプロピル、シクロヘキシルもしくはイソブチルであり；Gが置換フェニルまたは C_2-C_{12} の置換直鎖アルキルである。最も望ましい態様では、pが0で、Xがエトキシで、Gが C_3-C_{12} のアルキル誘導体である。

本発明のシラン類の代表的な例は、2-トリエトキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-トリメトキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-(メチルジメトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；3-トリメトキシシリル-1-プロピ

ルチオアセタート；トリエトキシシリルメチル-チオアセタート；トリメトキシシリルメチル-チオアセタート；トリイソプロポキシシリルメチル-

チオアセタート；メチルジエトキシシリルメチル-チオアセタート；メチルジメトキシシリルメチル-チオアセタート；メチルジメイソプロポキシシリルメチル-チオアセタート；ジメチルジエトキシシリルメチル-チオアセタート；ジメチルメトキシシリルメチル-チオアセタート；ジメチルイソプロポキシシリルメチル-チオアセタート；2-トリイソプロポキシシリル-1-エチルチオアセタート；2-(メチルジエトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(メチルジイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(ジメチルエトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(ジメチルメトキシシリル)-1-エチルチオアセタート；2-(ジメチルイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセタート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-トリプロポキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-メチルジエトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-メチルジイソプロポキシシリル-1-プロピルチオアセタート；1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルシクロヘキサン；1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-3-チオアセチルシクロヘキサン；2-トリエトキシシリル-5-チオアセチルノルボルネン；2-トリエトキシシリル-4-チオアセチルノルボルネン；2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-5-チオアセチルノルボルネン；2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルノルボルネン；1-(1-オキソ-チア-5-トリエトキシシリルフェニル)安息香酸；6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-5-ヘキシルチオアセタート；8-トリエトキシシリル-1-オクチルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-7-オクチルチオアセタート；6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-5-オクチルチオアセタート；8-トリメトキシシリル-1-オクチルチオアセタート；1-トリメトキシシリル-7-オクチルチオアセタート；10-トリエトキシシリル-1-デシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-9-デシルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-2-

ブチルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-3-ブチルチオアセタート；
1-トリエトキシシリル-3-メチル-2-ブチル

ルチオアセタート；1-トリエトキシシリル-3-メチル-3-ブチルチオアセター
ト；3-トリメトキシシリル-1-プロピル-1-プロピルチオアセタート；3-トリ
エトキシシリル-1-プロピル-チオパルミタート；3-トリエトキシシリル-1-ブ
ロピルチオオクトエート；3-トリエトキシシリル-1-プロピル-チオベンゾエー
ト；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオ-2-エチルヘキサノエート；3-メ
チルジアセトキシシリル-1-プロピルチオアセタート；3-トリアセトキシシリ
ル-1-プロピルチオアセタート；2-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオ
アセタート；2-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセタート；1-メチルジ
アセトキシシリル-1-エチルチオアセタート；1-トリアセトキシシリル-1-エ
チルチオアセタート；トリス-（3-トリエトキシシリル-1-プロピル）トリチオ
ホスフェート；ビス-（3-トリエトキシシリル-1-プロピル）メチルジチオホス
ホナート；ビス-（3-トリエトキシシリル-1-プロピル）エチルジチオホスホナ
ート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルジメチルチオホスフィナート；3-ト
リエトキシシリル-1-プロピルジエチルチオホスフィナート；トリス-（3-トリ
エトキシシリル-1-プロピル）テトラチオホスフェート；ビス-（3-トリエトキ
シシリル-1-プロピル）メチルトリチオホスホナート；ビス-（3-トリエトキシ
シリル-1-プロピル）エチルトリチオホスホナート；3-トリエトキシシリル-1
-プロピルジメチルジチオホスフィナート；3-トリエトキシシリル-1-プロピル
ジエチルジチオホスフィナート；トリス-（3-メチルジメトキシシリル-1-プロ
ピル）トリチオホスフェート；ビス-（3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル
）メチルジチオホスホナート；ビス-（3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル
）エチルジチオホスホナート；3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルジメチ
ルチオホスフィナート；3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルジエチルチオ
ホスフィナート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルメチルチオサルフェート
；3-トリエトキシシリル-1-プロピルメタンチオスルホナート；3-トリエトキ
シシリル-1-プロピルエタンチオスルホナート；3-トリエトキシシリル-1-ブ

ロピルベンゼンチオスルホナート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルトルエンチオスルホナート；3-トリエトキシシリル

ル-1-プロピルナフタレンチオスルホナート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルキシレンチオスルホナート；トリエトキシシリルメチルメチルチオサルフェート；トリエトキシシリルメチルメタンチオスルホナート；トリエトキシシリルメチルエタンチオスルホナート；トリエトキシシリルメチルベンゼンチオスルホナート；トリエトキシシリルメチルトルエンチオスルホナート；トリエトキシシリルメチルナフタレンチオスルホナート；トリエトキシシリルメチルキシレンチオスルホナート、である。

複数の合成法により様々なシラン類の分布が生じること、または様々な保護化基もしくは離脱基用に保護化メルカプトシランの混合物が用いられることを含めて、様々な保護化メルカプトシランの混合物が用いられてもよい。さらに、これら保護化メルカプトシランの部分加水分解物（即ち保護化メルカプトシロキサン）も、これらの部分加水分解物は、保護化メルカプトシランの大半の製造法の副生物であろうし、また保護化メルカプトシランの貯蔵、特に湿った条件での貯蔵時に生成し得るという意味においても、本発明の保護化メルカプトシランに包含される。

このシランは、液体である場合には、ゴムに配合するために固体状になるように、多孔性重合体、カーボンブラックまたはシリカのような担体に担持される。推奨される方式では、この担体はゴムで用いられる無機充填材の一部で構成されるであろう。

シラン類の製造

保護化メルカプトシラン類の合成法は、適切な離脱基の置換による、または炭素-炭素二重結合を横断する付加反応による、硫黄-含有シラン中の硫黄のエステル化およびシランへのチオエステル基の直接組込みを含んでいる。チオエステルシラン調製のための合成法の実例に含まれるのは：反応1）メルカプトシランと希望する生成物中に存在するチオエステル基に対応する酸無水物との反応；反応2）メルカプトシランのアルカリ金属塩と適切な酸無水物もしくは酸ハライドと

の反応；反応3）メルカプトシランとエステルとの間のエステル交換反応（場合により、酸、塩基、スズ化合物、チタン化合物、遷移金属、または、そのエステルに対応する酸の塩のような任意の適した触媒を使用する）；反応4）チオエ

ステルシランと他のエステルとの間のエステル交換反応（場合により、酸、塩基、スズ化合物、チタン化合物、遷移金属、または、そのエステルに対応する酸の塩のような任意の適した触媒を使用する）；反応5）1-シラ-2-チアシクロペンタンもしくは1-シラ-2-チアシクロヘキサンとエステルとの間のエステル交換反応（場合により、酸、塩基、スズ化合物、チタン化合物、遷移金属、または、そのエステルに対応する酸の塩のような任意の適した触媒を使用する）；反応6）紫外線、熱もしくは、適切なラジカル開始剤を触媒とする、アルケン-官能性シランの炭素-炭素二重結合を横断するチオ酸のラジカル付加反応、この場合そのチオ酸がチオカルボン酸なら、この二つの試薬を、どちらが他方に加えられるとしても、その付加が進む前に実質的な反応の進行を保証するような方法で、お互いに接触させる；および反応7）チオ酸のアルカリ金属塩とハロアルキルシランとの反応、である。

酸ハライド類は、有機の酸ハライド類に加えて、 POT_3 、 SOT_2 、 SO_2T_2 、 COT_2 、 CST_2 、 PST_3 および PT_5 （ここでTはハライド）のような無機の酸ハライド類を含むが、これらに限定はされない。酸無水物は、有機の酸無水物（およびそれらの硫黄類似体）に加えて、 SO_3 、 SO_2 、 P_2O_5 、 PS_5 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 CO_2 、 COS および CS_2 のような無機の酸無水物類を含むが、これらに限定はされない。

チオカルボキシラート官能性シラン調製用合成法の実例に含まれるのは：反応8）メルカプトシランと希望する生成物中に存在するチオカルボキシラート基に対応するカルボン酸無水物との反応；反応9）メルカプトシランのアルカリ金属塩と適切なカルボン酸無水物もしくは酸ハライドとの反応；反応10）メルカプトシランとカルボキシラートエステルとの間のエステル交換反応（場合により、酸、塩基、スズ化合物、チタン化合物、遷移金属または、そのカルボキシラートエステルに対応する酸の塩のような任意の適した触媒を使用する）；反応11）

チオカルボキシラート-官能性シランと他のエステルとの間のエステル交換反応
(場合により、酸、塩基、スズ化合物、チタン化合物、遷移金属または、その他の
のエステルに対応する酸の塩のような任意の適した触媒を使用する) ; 反応12
) 1-シラ-2-チアシクロペンタンもしくは1-シラ-2-チアシクロヘキサ

ンとカルボキシラートエステルとの間のエステル交換反応(場合により、酸、塩
基、スズ化合物、チタン化合物、遷移金属または、そのカルボキシラートエステ
ルに対応する酸の塩のような任意の適した触媒を使用する) ; 反応13) 紫外線
、熱または適切なラジカル開始剤を触媒とする、アルケン-官能性シランの炭素-
炭素二重結合を横断するチオカルボン酸のラジカル付加反応; および反応14)
チオカルボン酸のアルカリ金属塩とハロアルキルシランとの反応、である。

反応1および反応8はメルカプトシランと酸無水物および場合によっては溶媒
の混合物を蒸留することにより行われる。この混合物の適切な沸騰温度は、60
から200℃の範囲; 望ましくは70から170℃、場合により50から250
℃、の範囲である。この工程で、そのメルカプトシランのメルカプト基が、その
チオエステルシラン類似物にエステル化され、当量の対応する酸の放出を伴う化
学反応が進行する。この酸は、普通、その酸無水物より揮発性である。この反応
は、より揮発性の酸を蒸留で除去することにより進められる。無水酢酸のような
より揮発性の酸無水物の場合には、この蒸留は、反応を完全に進行させるのに十
分な温度に到達させるために常圧で行われるのが望ましい。揮発性のより小さい
物質の場合には、温度を規制するために、この工程でトルエン、キシレン、グラ
イムおよびジグライムのような溶媒が用いられる。或いはまた、この工程は減圧
下で行われる。二倍未満もしくは、それ以上過剰の酸無水物を使用するのが望ま
しく、これらは、酸類および非-シラン系エステル類から成る、より揮発性の反
応共生成物が全部留去された後で、混合物から蒸留されるであろう。この過剰の
酸無水物は、反応を完全に進行させるのに役立ち、さらに、この反応混合物から
反応共生成物を追い出すのに役立つ。反応が完了した時点で残った酸無水物を追
い出すために蒸留が続けられるべきである。

反応2と反応9は二工程で行われる。第1工程はメルカプトシランに対応する

金属誘導体に変換する反応を含む。アルカリ金属誘導体、特にナトリウムもしくはカリウムおよびリチウム誘導体も推奨される。この金属誘導体は、アルカリ金属或いはそのアルカリ金属から誘導された強塩基を、そのメルカプトシランに添加することにより調製されるのが普通である。この反応は常温で起きる。適した塩基に含まれるのは、アルカリ金属アルコキサイド類、アミド類、ヒドリド類、

メルカプチド類である。アルカリ金属の有機金属試薬も効果的である。グリニャー試薬は、もう一つの代替物であるマグネシウム誘導体を生成するであろう。これらアルカリ金属誘導体を調製するために、トルエン、キシレン、ベンゼン、脂肪族炭化水素、エーテルおよびアルコール類が用いられる。このアルカリ金属誘導体が調製されると、存在する任意のアルコール類を除去する必要がある。これは、蒸留または蒸発で行われる。メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールおよび t -ブタノールのようなアルコール類は、ベンゼン、トルエン、キシレンもしくは脂肪族炭化水素との共沸蒸留法により除去される。トルエンとキシレンが望ましく、トルエンが最も望ましい。総工程中の第2工程は、この溶液に、酸クロライドまたは酸無水物を、 -20°C とその混合物の沸点との間の温度で攪拌しながら加えられる。生成物は、その塩と溶媒を除去することにより単離される。生成物は蒸留で精製される。

反応3と10は、メルカプトシランとそのエステル、場合によっては溶媒および/または触媒との混合物を蒸留することにより行われる。この混合物の適切な沸騰温度は、普通 100°C である。この工程で、そのメルカプトシランのメルカプト基が、そのチオエステルシラン類似物にエステル化され、当量の対応するアルコールの放出を伴う化学反応が進行する。この反応は、より揮発性の種として、またはそのエステルとの共沸混合物として蒸留で除去することにより進められる。より揮発性のエステルの場合には、この蒸留は、反応を完全に進行させるのに十分温度に到達させるために常圧で行われるのが適している。揮発性のより小さい材料の場合には、温度を規制するために、この工程で、トルエン、キシレン、グライムおよびジグライムのような溶媒が用いられる。或いはまた、この工程は減圧下で行われる。二倍未満もしくは、それ以上過剰のエステルを使用するの

が望ましく、これらは、そのアルコール共生成物が全部留去された後で、混合物から蒸留されるであろう。この過剰のエステルは、反応を完全に進行させるのに役立ち、さらに、この反応混合物から共生成物であるアルコールを追い出すのに役立つ。反応が完了した時点で残ったエステルを追い出すために蒸留が続けられるべきである。この生成物は、場合によっては蒸留できる。

反応4および11は、チオエステルシランと他のエステルおよび場合によって

は溶媒および／または触媒の混合物を蒸留することにより行われる。この混合物の適切な沸騰温度は、80℃以上、望ましくは100℃以上である。この温度は250℃を超えないのが望ましい。この工程で、そのチオエステルシランのチオエステルが新しいチオエステルシランにエステル交換され、当量の新しいエステルが放出される。この新しいチオエステルシランは、普通、存在する最も揮発性の小さい種であるが、新しいエステルは他の反応成分よりはより揮発性であるのが普通である。この反応は、この新しいエステルを蒸留で除去することにより進められる。この蒸留は、反応を完全に進行させるのに十分温度に到達させるために常圧で行われる。揮発性のより小さい原料だけを含む系では、温度を規制するために、この工程で、トルエン、キシレン、グライムおよびジグライムのような溶媒が用いられる。或いはまた、この工程は減圧下で行われる。二倍未満もしくは、それ以上過剰の他のエステルを使用するのが望ましく、これらは、この新しい共生成物が全部留去された後で、混合物から蒸留されるであろう。この過剰のエステルは、反応を完全に進行させるのに役立ち、さらに、この反応混合物から他の共生エステルを追出すのを助けるであろう。反応が完了した時点で残った該新エステルを追出すために蒸留が続けられるべきである。

反応5および12は、1-シラ-2-チアシクロペンタンまたは1-シラ-2-チアシクロヘキサンおよびそのエステルとの混合物を触媒と加熱することにより行われる。場合によっては、この混合物は、溶媒、望ましくは、その沸点が希望の温度に適合する溶媒と共に加熱または還流下に加熱される。場合により、希望する反応温度より沸点が高い溶媒が減圧下で用いられ、希望の反応温度まで沸点を下げるように、その圧力を調整する。この混合物の温度は、80から250℃望ま

しくは100から200℃の範囲である。温度を調整するために、この工程で、トルエン、キシレン、グライムおよびジグライムのような溶媒が用いられる。或いはまた、この工程は減圧下で還流下で行われる。最も望ましい条件では、1-シラ-2-チアシクロペンタンもしくは1-シラ-2-チアシクロヘキサンおよびそのエステルとの混合物を、無溶媒で、望ましくは不活性気体雰囲気下で、そのエステルに対応する酸のナトリウム、カリウムもしくはリチウム塩を触媒として用いて、120から170℃の温度で、20から100時間の間加熱す

る。この工程は、1-シラ-2-チアシクロペンタンまたは1-シラ-2-チアシクロヘキサンの硫黄-ケイ素結合が、該硫黄-ケイ素結合を跨いでのエステルの付加によってエステル交換される化学反応を起こさせる。生成物は、元の1-シラ-2-チアシクロペンタンまたは1-シラ-2-チアシクロヘキサンのチオエステル類似物である。場合により、反応を完全に進行させるために、二倍未満またはそれ以上過剰のエステルが用いられる。反応が完結した時点で、過剰なエステルは蒸留で除去される。場合によりこの生成物は蒸留で精製される。

反応6および13は、アルケン-官能性シランとそのチオ酸の混合物を加熱もしくは還流下で加熱することにより行われる。反応13の態様は、前に、米国特許第3,692,812号明細書およびジー・エー・ゴルノヴィッチ達の報告[G. A. Gornowicz et al. J. Org. Chem. (1968), 33(7), 2918-24]の中に開示されている。触媒を使用しないでも、この反応は105℃のような低温で起こり得るが、失敗することが多い。その成功の確率は、温度と共に増し、温度が160℃を超えると大きくなる。紫外線の照射もしくは触媒の使用により、この反応は確実になり、そして完全に進行する。触媒を使用すると、この反応を、90℃以下の温度で起こさせることができる。適した触媒は、ラジカル開始剤で、例えば、過酸化物、望ましくは有機過酸化物およびアゾ化合物である。過酸化物系開始剤の例は、過安息香酸、過酢酸のような過酸類；過酸のエステル類；*t*-ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ジ-*t*-ブチルペルオキシドのようなペルオキシド類；および1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンのようなペルオキシ-アセ

タール類およびケタール類；もしくは、他の任意のペルオキシドである。アゾ系開始剤の例は、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）；1, 1'-アゾビス（シクロヘキサニカルボニトリル）（VAZO；DuPont社の製品）；およびアゾ-t-ブタンである。この反応は、アルケン-官能性シランとチオ酸の混合物を触媒と共に加熱することにより行われる。最高の転化率を得るためには、当モルもしくは、大体当モル比で全反応を行わせるのが望ましい。この反応は、反応が始まると、還流状態になり、次いで激しく還流するように急速に温度が上昇し、そして迅速に反応が継続される傾向がある程十分な発熱反応である。

この激しい反応は、大量の場合、危険な吹きこぼれを起こすことがある。副反応、汚染および収量低下が、制御できない反応から起きることもあり得る。この反応は、反応混合物に、一方の試薬の一部の量を添加し、触媒で反応を開始させ、その反応を大体完全に、その反応コースに沿って進めさせ、次いでその試薬の残りを、一回添加或いは多回添加のいずれかで加えることにより、有効に制御できる。初期濃度および不足な方の試薬の添加速度と逐次添加の回数は、用いられる触媒のタイプと量、反応の規模、出発時の原料の性質および反応装置の吸熱および放熱能力に依存する。この反応を制御する第2の方法は、一方の試薬を他方の試薬に連続的に添加し、触媒も一緒に連続的に添加する方法である。連続添加するにせよ、逐次添加するにせよ、触媒は、単独で、そして／または、一方もしくは両方の試薬と前混合して、またはそれらの方法を組合わせて、添加することができる。チオール酢酸と末端に炭素-炭素二重結合を含むアルケン-官能性シランを含む反応の場合、次の二つの方法が推奨される。第1の方法は、最初に、アルケン-官能性シランを160から180℃の温度または還流温度のどちらか低い方の温度にすることを含む。チオール酢酸の最初の添加分を、激しいが制御できる還流温度に維持するような速度で添加する。100℃以上120℃までの沸点を有するアルケン-官能性シランでは、この還流は、そのアルケン-官能性シランの温度に比べて比較的低沸点のチオール酢酸（純度に依存して88から92℃）に主として起因する。その添加が完了した時点で、還流速度は、急速に小さくなる。この還流は、特に120℃以上の沸点を有するアルケン-官能性シランが用い

られる場合には、その反応が始まために、数分間以内に再び加速されることが多い。10から15分以内に反応が始まらない場合には、触媒を添加することにより開始させる。望ましい触媒はジ-*t*-ブチルペルオキシドである。触媒の適量は、その触媒が添加される混合物の総量の0.2から2望ましくは0.5から1パーセントである。この反応は、標準的には、還流速度の増加により明らかになるように、二三分の間に始まる。この還流温度は反応が進むにつれて徐々に高くなる。チオール酸の次の添加分を加えて、上述の一連の工程が繰返される。総反応量が約1から約4kgの場合、チオール酢酸の推奨される添加回数は二回で、第1添加で、総チオール酢酸の約1/3が用いられ、そして残りは第2添加

で用いられる。総反応量が約4から10kgの場合、全部で三回のチオール酢酸の添加が推奨され、第1添加で総量の大体20パーセントが、第2添加で大体30パーセント、そして残りが第3添加で添加されるように配分されるのが望ましい。チオール酢酸とアルケン-官能性シランを含むより大規模な反応の場合には、全部で三回以上のチオール酢酸の添加回数を使用するのが望ましく、そして逆の順序で反応試薬を添加するのが、より望ましい。最初にチオール酢酸の総量が還流させられる。これに続いてこのチオール酢酸に、スムーズではあるが、活発な反応速度が得られるような速度で、連続的にアルケン-官能性シランが添加される。触媒（ジ-*t*-ブチルペルオキシドが望ましい）は、その反応工程中に少量ずつ、もしくは、連続流として添加される。最少の所要触媒量で、最高の生成物収量を得るために、反応を完全に進めるように、触媒添加の速度を加速するのが最良である。使用される触媒の総量は、使用される反応試薬の総量の0.5から2パーセントであるべきである。どちらの方法が用いられるにせよ、反応工程に続いて、減圧ストリッピング工程で揮発物、未反応のチオール酢酸およびシランを除去する。この生成物は蒸留により精製される。

反応7と反応14は二工程で行われる。第1工程はチオ酸の塩の合成を含む。アルカリ金属誘導体が望ましく、ナトリウム誘導体が最も望ましい。これらの塩は、普通、その塩がかなり溶ける溶媒に溶かした溶液として調製されるが、その塩が少しだけ溶ける溶媒中に固体として存在するその塩の懸濁液も利用できるオ

クションもある。アルカリ金属塩は、アルコール類中に僅かに可溶であるから、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールおよび *t*-ブタノールのようなアルコール類、望ましくはメタノールおよびエタノールが有用である。希望の生成物がアルコキシシラン類である場合には、そのケイ素エステルでのエステル交換反応を防ぐために、そのシランアルコキシ基に対応するアルコールを使用するのが望ましい。或いはまた、非プロトン溶媒も使用できる。適した溶媒の例は、グリム、ジグリムおよびジオキサン類のようなエーテルもしくはポリエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリジノンもしくはヘキサメチルホスホルアミドである。そのチオ酸の塩の溶液、懸濁液もしくはその組合せが調

製されると、第2工程で、それを適したハロアルキルシランと反応させる。これは、ハロアルキルシランとチオ酸の塩の溶液、懸濁液もしくはその組合せ、との混合物を、その溶媒が液体である範囲に対応する温度で、実質的に完全に反応するのに十分な時間攪拌させることにより行なわれる。推奨される温度は、その塩がその溶媒中にかなり溶ける温度であり、そして反応が、余分の副反応を起こさずに、許容できる速度で進行する温度である。その塩素原子がアリル系またはベンジル系でない、クロロアルキルシランで反応を始める場合、推奨される温度は、60から160℃の範囲である。反応時間は、1 或いは数時間から数日の範囲で変えられる。4 個もしくは、それ以下の炭素原子を含むアルコール溶媒の場合、最も望ましい温度は、還流温度もしくは、それに近い温度である。溶媒として、ダイグリムを用いる場合、最も望ましい温度は、使用されるチオ酸塩に依存して70から120℃の範囲の温度である。ハロアルキルシランが、ブromoアルキルシランもしくは塩素原子がアリル性またはベンジル性であるクロロアルキルシランである場合、ブromo基の反応性は大きいので、非ベンジル性もしくは非アリル性クロロアルキルシランの場合に適した温度に比べて、30から60℃温度を下げるのが適切である。ブromoアルキルシランの方がクロロアルキルシランより望ましい。何故ならブromoアルキルシランは反応性がより大きく、必要な温度がより低く、そして副生成物であるアルカリ金属ハライドのろ過もしくは遠心分

離がより容易であるからである。しかし、この優位性は、より低コストのクロロアルキルシラン、アリル位またはベンジル位にハロゲンを含む物に対しては無意味になることもある。直鎖のクロロアルキルエトキシシランとナトリウムチオカルボキシラートの間の反応で、チオカルボキシラートエステルを合成する場合、その生成物中に5から20%のメルカプトシランが許容されるなら、エタノールを用いて、10から20時間還流させるのが望ましい。さもないと、ジグライムが最も良い選択であり、この場合、反応は80から120℃の範囲で1から3時間行われるのが望ましい。反応が完結したら、塩類と溶媒を除去し、その生成物を蒸留してより高純度にする。

反応7と14で用いられるチオ酸の塩が市場から入手できない場合には、その合成は、以下に説明する方法Aおよび方法Bのような二つの方法の一つで行われ

る。方法Aは、アルカリ金属もしくは、そのアルカリ金属から誘導された塩基をチオ酸に添加することから成る。この反応は常温で起きる。適した塩基は、アルカリ金属のアルコキシド類、ハイドライド類、炭酸塩および炭酸水素塩である。これらアルカリ金属誘導体を合成するために、トルエン、キシレン、ベンゼン、脂肪族炭化水素、エーテルおよびアルコールが用いられる。方法Bでは、酸クロリドもしくは酸無水物が、アルカリ金属スルフィドもしくはヒドロスルフィドとの反応で、直接チオ酸の塩に変えられる。水和もしくは部分水和アルカリ金属スルフィドもしくはヒドロスルフィドは入手できるが、しかし無水の或いは殆ど無水のアルカリ金属スルフィドもしくはヒドロスルフィドが推奨される。水和材料も使用できるが、しかし収量が低下し、副生物として硫化水素が生成する。この反応は、この酸クロリドもしくは酸無水物をアルカリ金属スルフィドおよび／もしくはヒドロスルフィドの溶液または懸濁液に添加し、常温からその溶媒の還流温度の間の温度で、共-生成物である塩の生成で明らかになるような、反応が殆ど完了するのに十分な時間加熱することから成る。

チオ酸のアルカリ金属塩が、溶媒として用いられたアルコール、または例えばチオ酸とアルカリ金属アルコキシドとの反応で生成するアルコール、が存在するような方法で合成される場合には、メルカプトシランの少ない生成物を望むなら

、そのアルコールを除去するのが望ましい。この場合、チオ酸の塩とハロアルキルシランの反応の前にそのアルコールを除去することが必要である。これは、蒸留もしくは蒸発で行われる。メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールおよび t -ブタノールのようなアルコール類は、ベンゼン、トルエン、キシレンもしくは脂肪族炭化水素との共沸蒸留により除去されるのが望ましい。トルエンとキシレンが推奨される。

有用性

本明細書で説明される保護化メルカプトシラン類は、有機重合体（即ちゴム）と無機の充填材のカップリング剤として有用である。この保護化メルカプトシラン類は、普通、メルカプトシランを使用することに関連する、例えば加工時の高い粘度、希望するより悪い充填材の分散、早期硬化（スコーチ）および臭気などの好ましくない副次的な効果なしに、そのメルカプト基の高い効率を利用できる

ということで斬新である。これらの利点は、メルカプト基が、その保護基のために最初は非反応性であるので達成される。この保護基は、そのシランが、ゴムの混練中に有機重合体とカップリングすることを実質的に防ぐ。一般に、この混練工程では、シランの $-SiX_3$ 基と充填材との反応だけが起こり得る。かくして、その充填材のその重合体への実質的なカップリングは、混合中は排除され、それにより、好ましくない早期硬化（スコーチ）および、それに関連する好ましくない粘度の増大を最少限に抑える。早期硬化を避けることにより、高いモジュラスと摩耗抵抗性のバランスのような、より良好な充填材含有ゴムの性質が達成される。

使用時には、一種またはそれ以上の保護化メルカプトシランが、充填材を有機重合体に混練する前、途中もしくは後で、その有機重合体に混合される。これらのシランは充填材の分散を促進し且つ改善するから、有機重合体に充填材を混合する前または途中にこのシランを添加するのが望ましい。得られる配合物中に存在するシランの総量は、有機重合体の重量100部当たりの重量部（phr）で約0.05から約25部、より望ましくは1から10phrであるべきである。充填材は、約5から約10phr、より望ましくは25から80phrは範囲の

量用いられる。

その充填材を重合体にカップリングするための、この混合物の反応が望まれる時にはその保護化メルカプトシランを脱保護するために、脱保護化剤がその混合物に添加される。この脱保護化剤は、約0.1から約5 phrの範囲の量、より望ましくは0.5から3 phrの範囲で添加される。その混合物中に（普通そうであるように）アコールもしくは水が存在する場合、加水分解もしくはアルコリスによる保護基の脱離を開始し、そして促進して、対応するメルカプトシランを遊離させるために、触媒（例えば、第3アミン、ルイス酸またはチオール類）が用いられる。或いはまた、この脱保護化剤は、水素原子が元の保護基の部位に転移して、メルカプトシランを生成し得る程十分動き易い水素原子を含んでいる求核性試薬である。かくして、保護基受容剤分子により、この求核性試薬からの水素と保護化メルカプトシラン保護基との交換が起こり、そのメルカプトシランと元の保護基を含む求核性試薬に対応する誘導体が生成する。シランから求核性

試薬への保護基のこの転移は、例えば、最初の反応試薬（保護化メルカプトシランと求核性試薬）に比べて、その生成物（メルカプトシランと保護基を含む求核性試薬）の熱力学的安定性がより大きいことにより推進される。例えば、この求核性試薬がN-H結合を含むアミンであるとする、保護化メルカプトシランからの保護基の転移により、メルカプトシランと、使用された保護基のタイプに対応する幾つかのクラスのアミドの一つが生成するであろう。例えば、アミンで脱保護化されたカルボキシル保護基はアミド類を、アミンで脱保護化されたスルホニル保護基はスルホンアミド類を、アミンで脱保護化されたスルフィニル保護基はスルフィンアミド類を、アミンで脱保護化されたホスホニル保護基はホスホンアミド類を、アミンで脱保護化されたホスフィニル保護基はホスフィンアミド類を、生成するであろう。重要なことは、その保護化メルカプトシラン上に最初に存在した保護基の種類に関わらず、そして使用した脱保護化剤の種類に関わらず、出発時には、実質的に不活性（有機重合体にカップリングするという観点から）である保護化メルカプトシランが、ゴム混練工程における希望する時点で、実質的に活性なメルカプトシランに変換されることである。特定配合物の硬化度を

制御するために保護化メルカプトシランの一部だけを脱保護すべき場合には、求核性試薬の一部の量（即ち、化学量論的には不足な量）を用いることを留意すべきである。

普通、水は、無機の充填材上に水和物として存在するか、またはヒドロキシル基の形で充填材に結合している。脱保護化剤は、硬化剤パッケージの中に加えてもよく、或いはまた、単一成分として、混練工程中の任意の他の段階で加えることもできる。求核性試薬の例は、任意の第1或いは第2アミン類、またはイミン類或いはグアニジン類のようなC=N二重結合を含むアミン類であり、該アミンが少なくとも一つのN-H(窒素-水素)結合を含んでいることが前提条件である。この技術分野で良く知られている、ゴム用硬化剤中の成分として有用であるグアニジン類、アミン類およびイミン類の多くの特定例が、“Rubber Chemicals; J. Van Alphen; Plastics and Rubber Research Institute TNO, Delft, Holland; 1973”中に引用されている。幾つかの例は、N, N'-ジフェニルグアニジン、N, N', N''-トリフェニルグアニジン、N, N'-ジ-オルト-トリルグアニジン、オルト-ビグアニジン、ヘキサメチレンテトラミン、シクロヘキシルエチルアミン、ジブチルアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、である。ブレンステッド(Bronsted)酸もしくはルイス酸のようなエステル交換に用いられる任意の一般的な酸触媒を、触媒として用いることができる。

このゴム組成物は、機能性化シロキサン類（特に、本明細書で引用参照されているオーストラリア特許AU-A-10082/97明細書に開示されているタイプのシロキサン）を基本的に含んでいない必要はないが、含まないことが望ましい。

実際には、硫黄硬化ゴム製品は、普通、ゴムと様々な添加成分を、逐次的二工程様式で熱機械的に混合し、次いでこの混練ゴムを成形し硬化して硬化生成物にすることにより製造される。先ず、上述のゴムと様々な添加成分との混合では、普通、硫黄と硫黄硬化促進剤（併せて“硬化剤”）を排除して、ゴム（一種また

は複数)と様々なゴム混練成分は、少くとも一工程、そしてしばしば二工程(シリカを充填したころがり抵抗性の小さいタイヤの場合)の予備熱機械的混合段階(一工程または複数工程)で、適した混合機の中で混合される。このような予備的混合は、非硬化発現混合もしくは非-硬化発現混合工程もしくは段階と呼ばれる。このような予備的混合は、普通140℃~200℃以下および、しばしば150℃~180℃以下の温度で行われる。このような予備的混合段階に続いて、硬化発現混合段階としばしば呼ばれている最終混合段階で、脱保護化剤(本発明の場合)、硬化剤および恐らく一種またはそれ以上の追加の成分をゴムコンパウンドもしくは組成物と、ゴム組成物のスコーチと呼ばれることの多い硫黄硬化ゴムの早期硬化を防ぐか或いは遅延させるために、普通、予備的混合段階で用いられる温度より低い温度である50℃から130℃の範囲の温度で混合する。ゴムコンパウンドもしくはゴム組成物と呼ばれることが多いこのゴム混合物は、加工中間ミル混合の後または間で、上述の各種混合工程の間で、普通例えば、約50℃もしくはそれ以下の温度に放冷される。そのゴムを成形し、硬化しようと希望する場合、そのゴムを低くても130℃そして約200℃以下の温度で適した金

型に入れれば、その中でメルカプトシラン上のメルカプト基およびそのゴム混合物中の任意の他のフリー硫黄源によりそのゴムの硬化が起きるのであろう。

熱機械的混合とは、そのゴムコンパウンドもしくはゴムの組成物およびゴム混練添加成分が、高せん断条件下でゴム混合物中で混合されることを意味し、この条件では、混合の結果、ゴム混合機の中のゴム混合物内で、主としてせん断に関連する摩擦に因り、自発的に発熱する。混合および硬化過程中的各工程で、数種の化学反応が起こり得る。

第1の反応は比較的速い反応で、充填材と保護化メルカプトシランの S_iX_3 基との間で起こると考えられる。この反応は、例えば、約120℃のような比較的低温で起きる。第2および第3の反応は、そのメルカプトシランの脱保護化反応と(脱保護化後の)有機シランの硫黄部分と硫黄硬化性ゴムとの間で、例えば、約140℃以上のような高い温度で起きる反応、であると考えられる。

例えば、 S_8 のような元素硫黄の形のもう一つの硫黄源が用いられることもあ

る。本発明では、硫黄供与体とは、140℃から190℃の温度範囲で、フリー硫黄もしくは元素硫黄を遊離する硫黄含有化合物と考えられる。このような硫黄供与体は、例えば、ポリスルフィド系硬化促進剤およびそのポリスルフィド橋中に少なくとも二つの連結硫黄原子を有する有機シランポリスルフィド類、であるがそれらに限定されるものではない。その混合物への硫黄源の添加量は、上述の保護化メルカプトシランの添加から比較的独立に選択できる項目として調整もしくは取扱うことができる。かくして、例えば、この硫黄源の独立添加は、その添加量とそのゴム混合物への他の成分の添加との添加順序によって操作される。

このカップリング剤系（保護化メルカプトシランと追加のフリー硫黄および／または硬化促進剤）にアルキルシランを、標準的には、アルキルシラン／保護化メルカプトシラン：1／50から1／2モル比で添加すると、ゴム組成物の加工性と老化性をより良好に制御することが、促進されることもある。

ゴム組成物は、以下の逐次工程を含んでなる方法により調製される：

(A) (i) 100重量部の、共役ジエン単独重合体および共重合体および少くとも一種の共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体から選ばれる少くとも一種の硫黄硬化性ゴム、(ii) 5から100望ましくは25から80 phr (ゴ

ム100部当たりの部)の微粒子状充填材(この充填材は1から85重量パーセントのカーボンプラックを含んでいるのが望ましい)、(iii) 0.05から20重量部の少くとも一種の保護化メルカプトシランを、少くとも一つの予備混合工程で、このような混合工程(一工程または複数工程)のために140℃から200℃、或いはまた140℃から190℃の温度で、総混合時間：2から20或いはまた4から15分の間、熱機械的に混合する工程；

(B) 次いで、最終熱機械的混合工程で、50℃から130℃の温度で、1から30分、より望ましくは1から3分の間、充填材の約0.05から20重量部の少くとも一種の脱保護化剤および0から5 phrの硬化剤、とブレンドする工程；そして、場合によっては、

(C) 130℃から200℃の温度で、約5から60分の間、該混合物を硬化する工程。

この方法は、タイヤもしくは硫黄硬化性ゴムと本発明の方法で製造したゴム組成物を含んでなるトレッドとの集合体（アセンブリー）を調製し、そして該アセンブリーを130℃から200℃の範囲の温度で硬化する、追加の工程をも含んでなる場合もある。

適した有機重合体および充填材は、この技術分野では良く知られており、そして多くのテキストの中に説明されているが、その中の二つの例は、The Vanderbilt Rubber Handbook（ヴァンデルビルトのゴムハンドブック）（R. F. Ohm, ed.; R. T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT; 1990）およびManual For The Rubber Industry（ゴム工業用マニュアル）（T. Kempermann, S. Koch, J. Sumner, eds.; Bayer AG, Leverkusen, Germany; 1993）である。適した重合体の代表的な例は、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（SSBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、ポリブタジエン（BR）、エチレン-プロピレン共-および三元重合体（EP、EPDM）およびアクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）である。このゴム組成物は、少くとも一種のジエン系エラストマーもしくはゴムを含んでなる。適した共役ジエ

ンはイソプレンおよび1,3-ブタジエンであり、そして適したビニル芳香族化合物はスチレンおよび α -メチルスチレンである。かくして、このゴムは硫黄硬化ゴムである。このようなジエン系エラストマーもしくはゴムは、例えば、シス1,4-ポリイソプレンゴム（天然および／または合成ゴムで、望ましくは天然ゴム）、乳化重合で合成されたスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、有機溶液重合で合成されたスチレン／ブタジエンゴム、3,4-ポリイソプレンゴム、イソプレン／ブタジエンゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエン三元共重合体ゴム、シス1,4-ポリブタジエン、中ビニルポリブタジエンゴム（35-50パーセント・ビニル）、高ビニルポリブタジエンゴム（50-75パーセント・ビニル）、スチレン／イソプレン共重合体、乳化重合で合成されたスチレン／ブタジエン／アクリロニトリル三元共重合体ゴムおよびブタジエン／アクリロニトリル共重

合体ゴム、の少くとも一種から選ばれる。スチレン含有量が20から28パーセントである、比較的普通のスチレン含有量である乳化重合で合成されたスチレン／ブタジエン（E-SBR）、また幾つかの用途では、結合スチレン量が中程度から比較的高い、即ち、結合スチレン含有量が30から45パーセントであるE-SBRが用いられることもある。その三元共重合体中に2から40重量パーセントのアクリロニトリルを含む、乳化重合で合成されたスチレン／ブタジエン／アクリロニトリル三元共重合体ゴムも、本発明で用いられるジエン系ゴムとして考慮される。

溶液重合で合成されたSBR（S-SBR）は、普通5から50、望ましくは6から90パーセントの範囲の結合スチレンを含んでいる。ポリブタジエンエラストマーは、例えば、少くとも90重量パーセントのシス-1, 4-含有量を有することで特性化され得る。

適した充填材の代表的な例は、シリカ（高温処理および沈降性シリカ）、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムおよびアルミナのような金属酸化物、クレー、タルクを含むケイ酸質材料、およびカーボンブラックである。微粒子状の沈降性シリカは、それがシランと併用して用いられる場合特に、本発明の目的でよく用いられる。幾つかの場合、タイヤ用トレッドを含む各種ゴム製品の強化用充填材としてシリカとカーボンブラックの組合せが用いられる。アルミナは、単独でもシリ

カとの組合せも用いられる。本明細書で用いられる。“アルミナ”という用語は、酸化アルミニウムもしくは Al_2O_3 を意味する。この充填材は水和されていても無水の形でよい。ゴム組成物中でのアルミナの利用は、例えば、米国特許第5, 116, 886号およびEP第631982号明細書に示されている。

保護化メルカプトシランは、これら充填材粒子と前混合もしくは前-反応してもよく、またはそのゴムと充填材の加工或いは混合過程でゴム混合物に添加されてもよい。シランと充填材が、ゴムと充填材の加工或いは混合中にゴム混合物に別々に添加される場合、この保護化メルカプトシランは、“その場”で充填材と結合すると考えられる。

この硬化ゴム組成物は、合理的に大きいモジュラスと大きい引裂き抵抗に寄与

するために十分な量の充填材を含んでいるべきである。充填材の併せた重量は、約5から100 phrのように少量でよいが、より望ましくは25から85 phrである。

沈降性シリカが、充填材として推奨される。このシリカは、窒素ガスを用いて測定したBET表面積が、望ましくは約40から約600そして、より普通には約50から約300 m²/gの範囲にあることで特性化できる。この表面積を測定するBET法は、米国化学会誌 (Journal of the American Chemical Society) 第60巻、304頁(1939)、に説明されている。また、このシリカは、普通、100から350、そして、より普通には約150から約300の範囲のジブチルフタレート(DBP)吸収値を有することによっても特性化される。さらに、このシリカ、そしてまた上述のアルミナおよびケイ酸アルミニウムは、100から220の範囲のCATB表面積を有することが期待される。このCATB表面積は、pH9でのセチルトリメチルアンモニウムブロミドで評価される外表面積である。この方法は、ASTM-D3849に説明されている。

水銀多孔度表面積は、水銀ポロシメトリーで測定した比表面積である。この方法では、水銀は、揮発物を除去する熱処理後に試料の孔の中に入り込む。設定条件を適切に説明すれば、100 mgの試料を用い、105℃、常圧で2時間、揮発物を除き、常圧から2000バールの範囲の圧力で測定する。その評価は、A

STM公報のウインスロー、シャピロ(Winslow, Shapiro)、39頁(1959)に説明されている方法により、もしくはDIN66133により、行われる。その評価のためには、カルロ-エルバ(CARLO-ERBA)ポロシメータを用いることもできる。このシリカの平均水銀ポロシメトリー比表面積は、100から300 m²/gの範囲であるべきである。

このような水銀多孔度評価による、シリカ、アルミナおよびケイ酸アルミニウムの適切な孔径分布は、本発明では、次の通りであると考えられる：
その孔の5パーセント或いはそれ未満が、約10 nm以下の直径を有し；その孔の60から90パーセントが約10から約100 nmの直径を有し；その孔の1

0から30パーセントが約100から約1000nmの直径を有し；そして、その孔の5から20パーセントが約1000以上の直径を有している。

このシリカは、電子顕微鏡で測定した平均最大粒径が、例えば、0.01から0.05ミクロンの範囲であることが期待されかも知れない。但しシリカ粒子の大きさは、それより小さい場合も、或いはより大きい場合もあり得る。様々の市場から入手できるシリカが、本発明で使用できると考えられ、ピー・ピー・ジー工業（PPG Industries）から、HI-SILという登録商標で、HI-SIL 210、243などの商品番号で市販されているシリカ；ローン・プーラン社（Rhone-Poulenc）から、例えば、ゼオシル（ZEOSIL-1165MPという名称で市販されているシリカ；デグッサ社（Degussa）から、例えばVN2およびVN3など、の名称で市販されているシリカ、およびフーバー社（Huber）から市販されている、例えば、HUBERSIL-8745などの名称のシリカが考えられる。

シリカ、アルミナおよび／またはケイ酸アルミニウムのようなケイ酸質充填材と共にカーボンプラック強化用ピグメントも含んでいるゴム組成物で、その強化用ピグメントとしてのシリカで主として強化することを希望する場合、そのようなケイ酸質充填材／カーボンプラックの重量比は、少くとも3／1そして望ましくは、少くとも10／1、従って、3／1から10／1の範囲である。この充填材は、15から95重量パーセントの沈降性シリカ、アルミナおよび／またはケイ酸アルミニウムと、それに対応して5から85重量パーセントのカーボンプラ

ックを含んでなり、該カーボンプラックは、80から150の範囲のCTAB値を有している。或いはまた、この充填材は、60から95重量パーセントの該シリカ、アルミナおよび／またはケイ酸アルミニウムと、それに対応して40から5重量パーセントのカーボンプラックを含んでいる場合もある。このケイ酸質充填材とカーボンプラックは、その硬化ゴムの製造で、前ブレンドもしくは、共ブレンドされてもよい。

このゴム組成物は、ゴム混練技術分野で知られている方法：各種の硫黄硬化性成分ゴムを、例えば、硫黄、活性化剤、遅延剤および促進剤のような硬化剤、オ

イル、粘着性樹脂を含む樹脂、シリカ、可塑剤、充填材、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、酸化防止剤およびオゾン亀裂防止剤のような加工助剤、素練り促進剤、および、例えば、カーボンブラックのような強化材のような、普通用いられているさまざまな添加材料、と混合する方法によって混練される。その硫黄硬化される、および硫黄硬化した基材（ゴム）の意図する用途に応じて、前記の添加物を選び、そして、普通、常用の量を使用する。

硬化は、追加の硫黄硬化剤の存在下で行われる。適した硫黄硬化剤の例は、例えば、元素硫黄（フリー硫黄）もしくは硫黄供与硬化剤、例えば、アミノジスルフィド、高分子ポリスルフィドまたは硫黄-オレフィン付加体であり、通常、最終の硬化発現性ゴム組成物混合工程に添加される。この硫黄硬化剤（この技術分野で共通であるが）は、硬化発現性混合段階で、0.4から3 p h r、または事情によっては、約8 p h rまでの量、望ましくは1.5から2.5 p h r、或いはまた2から2.5 p h rの範囲で使用もしくは添加される。

本発明では、硬化促進剤、即ち、追加の硫黄供与剤が用いられる。それらが存在すると評価されるであろうタイプの硬化促進剤は、例えば、ベンゾチアゾール、アルキルチウラムジスルフィド、グアニジン誘導体およびチオカーバメート類である。このような硬化促進剤の代表例は、例えば、メルカプトベンゾチアゾール、テトラメチルチウラムジスルフィド、ベンゾチアゾールジスルフィド、ジフェニルグアニジン、亜鉛ジチオカーバメート、アルキルフェノールジスルフィド、亜鉛ブチルザンテート、N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N

-オキシジエチレンベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド、N, N-ジフェニルチオ尿素、ジチオカルバミルスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド、亜鉛-2-メルカプトトルイミダゾール、ジチオビス（N-メチルピペラジン）、ジチオビス（N-β-ヒドロキシエチルピペラジン）およびジチオビス（ジベンジルアミン）であるが、これらに限定はされない。他の追加用硫黄供与剤は、例えば、チウラムおよびモルホリン誘導体である。このような供与剤の代表例は、例えば、ジモルホリンジスルフィド、ジモルホ

リンテトラスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンゾチアジール-2、N-ジチオモルホリド、チオプラスト、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、およびジスルフィドカプロラクタム、であるが、これらに限定はされない。

硬化促進剤は、硬化に必要な時間および／または温度を調節し、硬化物の性質を向上させるために用いられる。一つの態様では、単一の促進剤系、即ち一次促進剤が用いられる。通常、そして望ましくは、一次促進剤（一種または複数）は、総量で0.5から4 phr、望ましくは0.8から1.5 phr用いられる。硬化を活性化しそして硬化物の性質を向上させるために、一次促進剤と二次促進剤の組合せが用いられることもあり、二次促進剤の使用量はより少量（0.05から3 phr）である。遅延作用のある促進剤を用いてもよい。硬化遅延剤が用いられることもある。適したタイプの促進剤はアミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカーバメート類およびザンテート類である。推奨される一次促進剤はスルフェンアミドである。二次促進剤が用いられる場合には、望ましい二次促進剤はグアニジン、ジチオカーバメートまたはチウラム化合物である。

粘着性付与脂を使用するなら、その標準量は、0.5から10 phr、普通、1から5 phrの範囲である。例えば、芳香族系、ナフテン系、および／またはパラフィン系プロセスオイルのような加工助剤を含むこともある。酸化防止剤の標準量は、1から5 phrである。代表的酸化防止剤は、例えば、ジフェニル-p-フェニレンジアミンおよび、例えばヴァンデルビルトのゴムハンドブック（Vanderbilt Rubber Handbook），344-346頁

（1978）に記載されているような、その他の酸化防止剤である。オゾン亀裂防止剤の標準量は1から5 phrである。ステアリン酸が含まれる脂肪酸を若し使用するなら、その標準量は、0.5から3 phrである。酸化亜鉛の標準量は、2から5 phrである。ワックスの標準量は1から5 phrである。微結晶性のワックスがよく用いられる。素練り促進剤の標準量は、0.1から1 phrである。代表的素練り促進剤は、例えば、ペンタクロロチオフェノールおよびジベ

ンズアミドジフェニルジスルフィドである。

本発明のゴム組成物は様々な目的に使用される。例えば、それは様々なタイヤコンパウンド用に用いられる。このようなタイヤは、この技術分野での習熟者に知られており、すぐに分かるであろう種々の方法で組立てられ、形を作り、成形され、そして硬化される。

本明細書で引用された全ての引用文献は、それらが本発明に直接関係する限り、本発明に組込まれる。

以下の実施例を参照することにより、本発明はより良く理解されるであろう。実施例中、部およびパーセントは、特に断らない限り、重量で与えられる。

実施例

実施例1：3-(メチルジアセトキシシリル)-1-プロピルチオアセタートの合成

5-リットルのフラスコに、15段のO l d e r s h a w (オールダーシャウ) 蒸留カラム (プレートの直径28mm) を取付け、それに凝縮器と、還流比を制御し調節できる蒸留ヘッドを取付けた。電子温度制御装置に連結された調節器で制御された電熱式マントルを用いて、そのフラスコに熱を供給した。そのヘッド中の蒸気温度も監視した。この系を窒素雰囲気下に保持した。真空度の制御は、低温トラップと蒸留ヘッドの間に挿入した吹き出し弁 (b l e e d e r v a l v e) により、強化された。

この5-リットルのフラスコに、738.1グラムの3-(メチルジアセトキシシリル)-1-プロピルメルカプタンと1892.2グラムの無水酢酸を加えた。この混合物を、攪拌しながら、最初の液滴がヘッドから捕集され始まるまで加熱し、その時点で、その捕集を1-2滴/秒に調節した。還流比を8:1程度に維持するために十分であるがカラムが溢れるには十分でない速度で、熱をフラスコに

供給した。捕集温度は、迅速に54℃に安定化した。捕集速度を上げて、総量506グラムの透明で無色の液体が捕集されるまで、捕集温度が55℃以上にならないように調整した。留出物は酢酸メチルの臭いを有し、炭酸ソーダ水溶液と混じらず、且つ感応しなかった。さらなる蒸留は、54℃で捕集が始まり、次第に温度が高くなり、捕集速度が遅くなる傾向を示し、115-120℃の範囲で定

常的捕集が維持された。650グラムの透明で無色の液体が捕集され、この液体は、酢酸と酢酸メチルの臭いがして、炭酸ソーダ水溶液で激しく泡立った。冷却後、5-リットルのフラスコの内容物に、追加の361グラムの無水酢酸を加え、蒸留を再開した。捕集は、最終的に140℃で安定し、493グラムの留出物が得られた。この5-リットルのフラスコ内の温度が180℃に上がった時点で、加熱を停止した。その留出物中の臭いで、酢酸と酢酸メチルの両方が検出された。炭酸ソーダ水溶液との反応は前試料に似ていた。留出物の最終試料は減圧下で捕集された。その真空度は、吹出し弁を用いて、凝縮器からの熱を除去するために用いる冷却水の温度に近い温度で、その留出物を捕集するのに必要な水準に調整し維持された。この工程中、5-リットルのフラスコ内の温度は150℃までに制限された。吹出し弁を徐々に開けた。追加の428グラムの留出物を捕集した。この最終留出物は無水酢酸の臭いがした。この時点で、5-リットルのフラスコ内の温度をゆっくり上げ、 $< 0.7 \text{ kPa}$ で生成物を分別蒸留した。最初の12グラムの留分は、還流比 $> 10:1$ で、 < 1 滴/秒で捕集された。第2留分は、950グラムの透明で無色の液体として、還流比 $> 5:1$ で、実質的により速い速度で捕集された。この蒸留は、5-リットルのフラスコの温度が180℃になった時に停止された。黒褐色の粘ちような残留物170グラムが残った。第2留分は、純度(GC法)98.5パーセントの製品で、蒸留収率は83パーセントであった。

実施例2：3-(トリメトキシシリル)-1-プロピルチオアセタートの合成

用いた装置は、実施例1の装置と同じであった。5-リットルのフラスコに、1074グラムの3-(トリメトキシシリル)-1-プロピルメルカプタンと561.4グラムの無水酢酸を加えた。この系を脱気し、吹出し弁を殆ど閉めた位置にして用いて、連続的に減圧にし続けた。5-リットルのフラスコ内の温度をゆっく

り120℃に上げ、この時点で、 $< 30^\circ\text{C}$ で凝縮物の捕集を始めた。この5-リットルのフラスコで、155℃の温度で、それ以上捕集できなくなるまで蒸留を続け、その時点で加熱を停止し、明瞭に酢酸メチルの臭いがする184グラムの透明で無色の液体を得た。その比重が0.898であることと、炭酸ソーダ水溶

液に反応しないことを併せて、存在する殆どの部分はメタノールであると推定された。次いで、5-リットルのフラスコの温度をゆっくり195℃に上げ、追加の、全部で266グラムの凝縮物を得た。5-リットルフラスコを225℃までゆっくり加熱しながら、蒸留を続け、吹出し弁を開けた。最高ヘッド温度104℃で、379グラムの透明で無色の液体が捕集された。GC分析は、この留出物の主成分は、出発原料と生成シランの両方であることを示し、臭いから少量の酢酸が検出された。

5-リットルフラスコの内容物を、窒素下で、32オンス(947mL)の瓶の中に空け、貯蔵した。この5-リットルフラスコに、この留出物を入れ、吹出し弁を広く開けて、再蒸留した。量の多い第1留分のは、出発保護化メルカプトシランである。透明で無色の75グラムの第2留分が、70℃で捕集された。この留分は、純度(GC法) > 90パーセントの製品で、蒸留収率は6パーセントであった。この製品は、メトキシ-Siおよびアセトキシ-Si基とSiOSi架橋を含む誘導体も含んでいる。

実施例3：アセトキシ-Si基とSiOSi架橋を含む3-(トリメトキシシリル)-1-プロピルチオアセタート誘導体の合成

用いた装置は、実施例1の装置と同じであった。5-リットルのフラスコに、1775グラムの3-(トリメトキシシリル)-1-プロピルメルカプタンを加えた。このメルカプトシランとの反応用に、全部で4719グラムの無水酢酸を用意し、その内の1002グラムはメルカプトシランと共に、5-リットルのフラスコに加えた。この5-リットルのフラスコへの熱流を、ヘッド温度54℃で、留出物の定常的捕集が確立されるまで、徐々に増やした。全部で840グラムの留出物が捕集され、これは、NMR分析により酢酸メチル、酢酸およびメタノールを100/2/2.7モル比で含んでいることが分った。冷却した5-リットルフラスコに、追加の2015グラムの無水酢酸を加え、蒸留を再開し、923グラ

ムの留出物を得た。次いで、701グラムの無水酢酸を加え、この工程の3回目を行い、834グラムの留出物を得た。次いでヘッドに減圧を加え始めた。その真空度は、吹出し弁を経て凝縮器からの熱を除去するために用いる冷却水の温度

に近い温度で、その留出物を捕集するのに必要な水準に調整され維持された。この工程中、5-リットルのフラスコ内の温度は170℃までに抑えられた。この吹出し弁を、捕集速度が減少し始めるまで徐々に開いた。追加の896グラムの留出物を捕集し、そのカラムとヘッドの中に残った任意の液体を蒸発させた。最終留出物のGC分析は、無水酢酸より揮発性の小さい物は何も留出していないことを示した。このフラスコの内容物を冷却して得た粘ちょうな黒褐色のオイルを窒素下で貯蔵した。

実施例5：3-（プロピオニルチオ）-1-プロピルトリメトキシシランの合成

816グラムの3-メルカプト-1-プロピルトリメトキシシラン、ナトリウムメトキシドの25重量%メタノール溶液871グラムおよび1724グラムのトルエンを5-リットルのフラスコに窒素下で装填した。この混合物を攪拌するとピンクに発色した。このフラスコから、メタノール-トルエン共沸混合物としてメタノールを留去すると、その間にフラスコの内容物は無色に変わった。蒸留ヘッドでの温度が63℃から108℃に上昇するのと符号して、留出物中に密度の大きい流れが現れ、この時点でフラスコからのメタノールの除去が完了したことを示した。続けて攪拌しながら、フラスコの内容物を放冷し、次いで氷水-浴に入れた。このフラスコに、361グラムのプロピオニルクロリドを、滴下により、そして／または少量ずつ加え、反応が完結するまで氷水-浴中での攪拌を続けた。攪拌している混合物の少量を周期的に採取してpH試験紙に着けた。アルカリ性になると反応が完結したことを示す。この最終混合物は、生成物のトルエン溶液中にNaClが懸濁した白い懸濁液であった。この混合物をろ過し、そして溶媒をろ液から除去して、淡褐色の生成物を得た。ガスクロマトグラフィーは、5パーセントの3-メルカプト-1-プロピルトリメトキシシラン、25パーセントの3-（メチルチオ）-1-プロピルトリメトキシシラン、70パーセントの3-（アセチルチオ）-1-プロピルトリメトキシシラン（生成物）、を示した。1～2グラムの粉末のナトリウム・メトキシドを加えたフラッシュ蒸留で

無色の生成物を得た。このナトリウム・メトキシドは、残留している任意の酸性物の中和を保障するために加えられた。場合によっては、さらに分別蒸留して、

純度98%以上(GC法)の生成物を得た。

実施例6：3-(プロピオニルチオ)-1-プロピルトリメトキシシランの合成

1035グラムの3-メルカプト-1-プロピルトリメトキシシラン、ナトリウムメトキシドの25重量%メタノール溶液1096グラムおよび1764グラムのトルエンを5-リットルのフラスコに窒素下で装填した。この混合物を攪拌するとピンクに発色した。このフラスコを64℃の温浴に入れた。減圧下で、フラスコから、メタノール-トルエン共沸混合物としてメタノールを留去した。減圧度を、蒸留ヘッドでの温度が30から35℃に維持されるように保ち、その間に、トルエン-メタノール共沸混合物から成る1500mLの留出物が捕集された。その間にフラスコの内容物は無色に変わった。追加のトルエン429グラムを加え、蒸留を再開した。蒸留ヘッドでの温度が35℃から55℃に上昇するのと符号して、留出物中に密度の大きい流れが現れ、そして凝縮器中での液体の表面張力に変化が現れ、この時点でフラスコからのメタノールの除去が完了したことを示した。フラスコの内容物は粘ちょうな液体になった。攪拌を続けながら、フラスコの内容物を放冷した。このフラスコを氷水-浴に入れると、外見的に半固体状のペーストになった。このフラスコに、457グラムのプロピオニルクロリドを、滴下により、そして／または少量ずつ加え、反応が完結するまで氷水-浴中での攪拌を続けた。攪拌している混合物の少量を周期的に採取した。アルカリ性になると反応が完結したことを示す。この最終混合物は、生成物のトルエン溶液中にNaClが懸濁した白い懸濁液であった。この混合物をろ過し、そして溶媒をろ液から除去して、殆ど無色の生成物を得た。ガスクロマトグラフィーは、3(重量)パーセントの3-メルカプト-1-プロピルトリメトキシシラン、1パーセントの3-(メチルチオ)-1-プロピルトリメトキシシランおよび96パーセントの3-(アセチルチオ)-1-プロピルトリメトキシシラン(生成物)、を示した。1~2グラムの粉末のナトリウム・メトキシドを加えたフラッシュ蒸留で無色の生成物を得た。このナトリウム・メトキシドは、残留している任意の酸性物の中和を保障するために加えられた。場合によっては、さらに分別

蒸留して、純度98%以上(GC法)の生成物を得た。

実施例7：3-(ベンジルチオ)-1-プロピルトリエトキシシランの合成

763グラムの3-メルカプト-1-プロピルトリエトキシシランとナトリウムエトキシドの21重量%エタノール溶液1013グラムを、5-リットルのフラスコに窒素下で装填した。この混合物から、48 kPaで、最高温度45℃で870グラムのエタノールを蒸留した。このフラスコの内容物に、1550グラムのトルエンを窒素下で加えた。残りのエタノールを、最高温度60℃、最高絶対圧力48 kPaで、エタノールトルエン共沸混合物を留去することにより、フラスコから除去した。減圧度は、蒸留ヘッドでの温度が30から40℃に維持されるように保たれた。蒸留ヘッドでの温度が35℃から約60℃に上昇するのと符号して、留出物中に密度の大きい流れが現れ、そして凝縮器中での液体の表面張力に変化が現れることと符号して、この時点でフラスコからのエタノールの除去が完了したことを示した。この工程の終りに、フラスコの内容物は透明なオレンジ色の液体になった。

攪拌を続けながらフラスコの内容物を常温まで放冷した。418グラムのベンゾイルクロリドを、滴下により、そして／または少量ずつ、温度が50℃以上に上がるのを防ぐために十分小さい速度で加えた。ベンゾイルクロリドの滴下が完了してから、もう一日攪拌を続けた。この攪拌は、最初、その混合物中の任意の大きい塊および不均質塊を壊すのに十分激しく行われた。得られる最終混合物は生成物のトルエン溶液中にNaClが懸濁した白い懸濁液であった。この混合物をろ過し、そして溶媒をろ液から除去し、pH試験紙に酸性応答を示す淡褐色の生成物を得た。その酸性を中和するのに十分な粉末状のナトリウムエトキシドを生成物に加えてかき混ぜた。＜0.7 kPaでのフラッシュ蒸留により、蒸留中に塩基触媒分解によって生成した安息香酸エチルと1-シラ-2-チア-1, 1-ジエトキシシクロペンタンをそれぞれ約10%（ガスクロマトグラフィー）含む淡いピンク色の生成物を得た。第2回目のフラッシュ蒸留により、生成物の最初の30パーセントが、前カット（forecut）として除去された。塩基または酸は存在しなかった。この第2留分は、GC法での純度が98パーセント以上の淡いピンク色の生成物であった。

実施例8：2-(アセチルチオ)-1-エチルトリメトキシシランの合成

2513グラムのビニルトリエトキシシランを5-リットルのフラスコに入れ、攪拌しながら還流するまで加熱した。揮発性の不純物を除去するために、25 mLの前カットを留去した。加熱を止め、そして、全量で1005グラムのチオール酢酸を二つに分けた第1の335グラムの、スムーズな還流を維持できる速度で、数分かけて添加した。この添加の終わりに向けて、還流を維持するために必要なら熱を加えた。0.8グラムのジ-*t*-ブチルペルオキシドを凝縮器を通して加えると、還流速度が加速されることで証明されるように直ちに反応が起きた。加熱マンツルの電源を切った。この還流中、数分以内に温度が160℃近くに上がり、その後還流がおさまリ、容器内の淡黄色の内容物の温度が下がり始めた。

この容器の内容物が150℃になった時点で、第1回目の添加に似た方法で、追加の670グラムのチオール酢酸を加えた。20 mLの前カットを捕集し、次いで、1.6グラムのジ-*t*-ブチルペルオキシドをもう一度添加した。数分以内に、還流速度の僅かな増加が観測された。10から15分後に、容器の最高温度が155℃に近ずき、その後温度が下がり始めた。加熱マンツルで、温度を150℃に一時間保持した。容器を窒素下で放冷した。ガスクロマトグラフィー分析は、2（重量）パーセントのチオール酢酸、16パーセントのビニルトリエトキシシラン、5パーセントの1-(アセチルチオ)-1-エチルトリメトキシシラン（ α -付加物）、68パーセントの2-(アセチルチオ)-1-エチルトリメトキシシラン（ β -付加生成物）および9パーセントの残余分（主として重質物）を示した。

実施例9：3-(オクタノイルチオ)-1-プロピルトリメトキシシランの合成

機械的攪拌機、添加用ロート、熱電対、窒素導入管および温度調節器を備えた12リットルの三つ口丸底フラスコに、1,021グラムの3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン (Witco Corp. of Greenwich, CTの子会社: OSi Specialties, Inc. からのSILQUEST[®] A-1891シラン) と433グラムのトリエチルアミンおよび3,000 mLのヘキサンを装填した。この溶液を氷水-浴中で冷却し、そして693グ

ラムのオクタノイルクロリドを添加用ロートを通して、2時間かけて添加した。この酸クロリドの添加完了後に、この混合物を、塩を除去するために、加圧ろ過機を用いて二回（第1回目は、0.1 μm のフィルターを通して、第2回目は、0.01 μm のフィルターを通して）ろ過した。溶媒を減圧下で除去した。残った黄色の液体を減圧蒸留して、1,349グラムのオクタノイルチオプロピルトリエトキシシランを、透明で極く淡い黄色の液体として得た。収率は87パーセントであった。

実施例10：3-(アセチルチオ)-1-プロピルトリエトキシシランの合成

この実施例は、チオールカルボン酸の塩から、シランのアルコキシ基に対応するアルコールを溶媒として用いて、チオカルボキシラート・アルコキシシランを合成する方法を例示している。磁気攪拌棒、温度標識/調節器、加熱マントル、添加用ロート、凝縮器および窒素導入管を備えた250mLの三つ口丸底フラスコに、ナトリウム・エトキシドの21重量パーセントエタノール溶液63グラムを装填した。温度を65℃以下に保ちながら、15グラムのチオール酢酸をゆっくり添加した。この溶液を室温まで放冷し、そして48グラムのクロロプロピルトリエトキシシランを添加用ロートを通して添加した。添加完了後、24時間の間に70℃に加熱すると、白色の固体が生成した。この溶液をガスクロマトグラフィーで分析し、78パーセントの収率で、アセチルチオプロピルトリエトキシシランが生成したことを示した。

実施例11：アセチルチオメチルトリエトキシシランの合成

この実施例は、チオールカルボン酸の塩から、非プロトン溶媒を溶媒として用いて、チオカルボキシラート・アルコキシシランを合成する方法を例示している。磁気攪拌棒、温度標識/調節器、加熱マントル、添加用ロート、凝縮器、窒素導入管および氷水浴を備えた1リットルの三つ口丸底フラスコに、粉末状のナトリウム・エトキシドと600mLのジグライムを装填した。この溶液を8℃に冷却し、温度を60℃以下に保ちながら、105グラムのチオール酢酸を添加用ロートを通してゆっくり添加した。この溶液を35℃まで放冷し、そして250グラムのクロロメチルトリエトキシシランを添加用ロートを通して添加した。添加完了後、溶液を70℃に加熱すると、短時間、120℃までの発熱が観測された。

。この溶液を、さらに3時間70℃で加熱した。生成した白い固体を、先ず、0.1μmの加圧フィルターを通して、次いで、0.01μmのフィルターでろ過すると、透明で黒色の溶液が得られた。溶媒を減圧下で除去し、そして残った液体を減圧蒸留して、163グラムの透明で無色の液体を、55パーセントの収率で得た。

実施例12：ころがり抵抗性の小さいタイヤトレッドでの実施例1-4のシラン類の利用

配合処方

表1に記載したようなモデル低ころがり抵抗性乗用車タイヤトレッド配合および混合法を用いて、本発明のシラン類の代表的実施例を評価した。実施例1でのシランが、内容積103inch³ (1690cc) の“B”バンバリー[®] (BANBURY[®]) ミキサー (Farrell Corp.) 中で以下のようにして混合された。このゴムマスターバッチの混合は、二工程で行われた。このミキサーは、回転数120rpmで、冷却水を満たして始動された。このミキサーにゴム重合体を入れ、30秒押し突き混合した。シリカの半分とエチレン酢酸ビニル (EVA) バッグに入れた、そのシリカの約35-40グラムを含むシランの全量を添加し、30秒押し突き混合した。次に、残りのシリカとEVAバッグに入れたオイルを添加し、30秒押し突き混合した。このミキサーのスロートを三回粉付けし (dusted)、そしてこの混合物を各回15秒押し突き混合した。そのゴム・マスターバッチの温度を160および165℃の間に上げる必要に応じて、ミキサーの混合速度を、約1分間で160または240rpmに上げた。このマスターバッチを排出し (そのミキサーから取出す)、約50から60℃にセットしたロールミルでシートに成形し、次いで常温まで放冷した。

このゴム・マスターバッチを、回転数120rpmの混合機を備えたミキサーに入れ、冷却水を満して、そして30秒押し突き混合した。配合成分の残りを加え、そして30秒押し突き混合した。このミキサーのスロートに粉付けし、その速度を160または240rpmに上げると、その内容物は、約2分の間に160と165℃の間の温度になった。このゴム・マスターバッチを8分混合し、そしてバンバリー・ミキサーの速度を、温度が160および165℃の間の温度に

維持されるように調節した。このマスターバッチを排出し（そのミキサーから取出す）、約50から60℃にセットしたロールミルでシートに成形し、次いで常温に放冷した。

このゴム・マスターバッチと硬化剤を、50から60℃の間に加熱した6インチ×13インチ（15cm×3cm）の二本のロールミルで混合した。このゴム・マスターバッチに硫黄と硬化促進剤を加え、ロールミルで完全に混合し、シートに成形した。このシートを24時間で間常温に冷却し、その後硬化した。その粘弾性を、モンサントR-100振動板レオメータ（Monsanto R-100 Oscillating Disk Rheometer）とモンサントM1400ムーニー粘度計を用いて測定した。機械的性質測定用の試験片は、160℃で35分硬化した6mmの板から、または160℃で25分硬化した2mmの板から切取られた。

実施例2-4からのシランを、上記の方法によるタイヤトレッド配合物に混練した。実施例1-4で合成したシランの実用性能を、シランカップリング剤を含まないシラン（シラン α ）の実用性能、二種のシラン：その一つは、従来技術で実用されているビス-（3-トリエトキシシリル-1-プロピル）テトラスルフィド（TESPT、シラン β ）、もう一つは、本発明のシラン類の代表的例からカルボキシル保護化基が外れた生成物である3-トリエトキシシリル-1-プロピルメルカプタン（TESPM、シラン γ ）、の実用性能と比較した。この方法の結果は下の表2に示されている。

表1：モデル低ころがり抵抗性トレッドの調合処方

<u>P h r</u>	<u>配合成分</u>
75	SSBR (12%スチレン、46%ビニル、 T_g : 42℃)
25	BR (シス含量 : 98%、 T_g : 104℃)
80	シリカ [150-190 m^2 / g、ゼオシル (ZEOSIL) 1165MP、ローン-プーラン社]
32.5	芳香族加工オイル [高粘度、サンデックス (Sundex) 8125、Sun社]
2.5	酸化亜鉛 [カドックス (KADOX) 720C、Zinc Corp社]
1	ステアリン酸 [インダストレン (INDUSTRENE)、Witco社]
2	6PPDオゾン酸化防止剤 [サントフレックス6PPD (SANTOFLEX6PPD)、Flexsys社]
1.5	微結晶性ワックス (M-4067、Schumann社)
3	カーボンブラックN330 (Engineered Carbon社)
1.4	硫黄 (#104、Sunbelt社)
1.7	CBS系促進剤 [サントキュアー (SANTOCURE) Flexsys社]
2	DPG系促進剤 [パーカシット (PERKACIT) DPG-C, Flexsys社]

次の方法を用いて (全試料について) 次の試験を行なった : 135℃でのムーニー・スコーチ試験 (ASTM-D1646法) ; 100℃でのムーニー粘度測定 (ASTM-D1646法) ; 149℃、角度1°での振動円板レオメータ (ODR) 試験 (ASTM-D2084法) : 物理的性質、149℃で硬化した t_{90} (ASTM-D412およびD224法) (G' および G'' ダイン/cm²) ; DIN摩耗性、mm³ (DIN-53516法) ; および発熱性 (Heat Build) (ASTM-D623法)。

表2

ころがり抵抗の小さい乗用車タイヤトレッド用モデル配合物での代表的シラン類の実用性能

シラン 量	α ---	β 7.4	実4 7.4	実3 7.4	実1 7.4	実2 8.3	γ 3.18	γ 6.35
----------	-----------------	----------------	-----------	-----------	-----------	-----------	------------------	------------------

100℃でのムーニ粘度

ML1+4	130	67	65	58	73	63	74	121
-------	-----	----	----	----	----	----	----	-----

135℃でのムーニ・スコーチ

MS1+, t_3 , 分	9.5	6.7	4.3	6.3	2.2	6.3	6.3	2.8
-----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

MS1+, t_{18} , 分	11.0	10.1	5.9	7.8	3.2	7.7	8.4	3.7
--------------------	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

149℃、角度1°、30分タイマでのODR

M_L , dN-M	26.9	8.5	8.5	7.2	9.3	7.8	11.5	14.8
--------------	------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------

M_H , dN-M	44.5	30.8	31.0	31.4	34.8	30.5	27.8	33.9
--------------	------	------	------	------	------	------	------	------

t_{s1} , 分	5.4	4.8	2.5	3.8	1.6	3.8	3.8	2.0
--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

t_{90} , 分	10.5	17.8	8.0	8.0	8.1	7.5	15.3	15.0
--------------	------	------	-----	-----	-----	-----	------	------

物理的性質、190℃で硬化した t_{90}

硬度, ショアA	66	57	59	60	62	60	52	スコ
----------	----	----	----	----	----	----	----	----

伸び, %	900	400	540	520	490	450	360	ーチ
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

100%モジュラス, kg/cm ²	10.5	19.0	19.0	18.3	22.5	23.2	15.5	
-------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	--

200%モジュラス, kg/cm ²	15.5	56.9	49.2	46.4	59.8	66.1	45.0	未硬
-------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	----

300%モジュラス, kg/cm ²	24.6	128.0	101.2	96.3	116.0	129.4	104.8	化
-------------------------------	------	-------	-------	------	-------	-------	-------	---

引張り強さ, kg/cm ²	137.1	208.1	234.8	218.0	237.6	222.9	139.2	
---------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--

動的性質：伸び0.15%, 10Hz, 振じりモード (第2掃引)

0℃での G'' , $\times 10^7$	26.8	5.92	9.22	9.42	1.26	6.41	3.17	
----------------------------	------	------	------	------	------	------	------	--

60℃での G'' , $\times 10^7$	12.7	2.76	4.26	3.89	5.36	3.02	1.75	
-----------------------------	------	------	------	------	------	------	------	--

0℃での G'' , $\times 10^7$	2.87	1.26	1.81	1.84	2.14	1.3	5.69	
----------------------------	------	------	------	------	------	-----	------	--

60℃での G'' , $\times 10^6$	11.2	2.48	4.00	3.85	4.94	2.71	2.13	
-----------------------------	------	------	------	------	------	------	------	--

0℃でのタンデルタ	0.1070	0.2124	0.1968	0.1952	0.169	0.202	0.202	
-----------	--------	--------	--------	--------	-------	-------	-------	--

60℃でのタンデルタ	0.0876	0.09	0.0939	0.0988	0.092	0.089	0.121	
------------	--------	------	--------	--------	-------	-------	-------	--

比, 0℃/60℃	1.22	2.36	2.10	1.98	1.84	2.25	1.67	
-----------	------	------	------	------	------	------	------	--

ヒートビルドアップ, 100℃, 18.5%圧縮, 153psi (99kPa)荷重, 25分

デルタT, °C	66	13	22	19	18		17	
----------	----	----	----	----	----	--	----	--

セット, %	***	6.3	10.9	8.8	8.0		6.9	
--------	-----	-----	------	-----	-----	--	-----	--

*** 9つに剥離

実施例13：DPGの添加水準を変えて活性化した、ころがり抵抗性の小さいタイヤ用配合物での実施例1のシランの使用

ころがり抵抗性の小さい乗用車タイヤトレッド用モデル配合物と実施例12の混合法を用いて、N, N'-ジフェニルグアニジン (DPG) の三添加水準で、

実施例1のシランを評価した。結果を下の表3に表示した。

表3

ころがり抵抗の小さい乗用車タイヤトレッド用モデル配合物の混練と硬化に及ぼす

DPGの効果

実験	A	B	C
DPG, phr	2.00	0.5	1.25
100℃でのムーニ粘度			
ML1+4	75	---	---
135℃でのムーニ・スコーチ			
M _v	41	---	---
MS1+, t ₃ , 分	2.5	15.3	6.2
MS1+, t ₁₀ , 分	3.6	24.1	8.3
149℃, 角度1°, 30分タイマでのODR			
M _L , dN-M	9.8	9.4	8.6
M _H , dN-M	35.7	28.8	33.4
t _{SI} , 分	1.8	8.0	3.4
t ₉₀ , 分	8.0	22.5	11.8
物理的性質, 190℃で硬化したt ₉₀			
硬度, ショアA	63	59	62
伸び, %	550	620	560
100%モジュラス, kg/cm ²	21.1	19.0	22.5
200%モジュラス, kg/cm ²	55.5	42.9	55.5
300%モジュラス, kg/cm ²	106.9	80.9	106.2
引張り強さ, kg/cm ²	236	209.5	234.1
DIN摩耗性, mm ³	85	69	72
動的性質: 伸び0.15%, 10Hz, 振じりモード (第2掃引)			
0℃でのG', ×10 ⁷	14.8	14.1	12.6
60℃でのG', ×10 ⁷	6.23	5.97	5.64
0℃でのG'', ×10 ⁷	23.0	26.4	22.1
60℃でのG'', ×10 ⁶	6.55	7.30	6.01
0℃でのタンデルタ	0.1551	0.1872	0.1753
60℃でのタンデルタ	0.1053	0.1189	0.1035
比, 0℃/60℃	1.47	1.57	1.69

実施例14: 鞋底用コンパウンド組成物

配合組成: 60ブーデン1207BR; 40SMR-NR; 45ゼオシル1165MPシリカ; 5カルゾル5550加工脂; 3カルボワックス3350PEG; 5カドックス720-C酸化亜鉛; 1インダストレンRステアリン酸; 1BHT酸化防止剤; 1サンノライト-240ワックス; 1.9ゴム製造業者用硫黄-104; 1.3MBTS; 0.5

MBT ; 0.2 TMTM ; シラン-SILQUEST-A1289シラン (TESPT)
) またはアセチルチオプロピルトリエトキシシラン (アセチル) 。各量はphr
 で示される。 “Add Sulfur” (“追加硫黄”) または “Add S”
 という用語は “アセチル” 中の硫黄の量を、TESPT由来の硫黄の量と等しく
 するために追加の硫黄を加えたことを意味する。結果を下の表4に示した。

表4

シラン 追加硫黄	無添加 ---	TESPT 2	TESPT 4	アセチル 2	アセチル 2	アセチル 4	アセチル 4
135℃でのムーニ・スコーチ							
M _v	51	42	40	36		33	
MS1+, t ₃ , 分	5.0	4.3	4.3	6.9		7.4	
MS1+, t ₁₈ , 分	5.8	5.3	5.3	8.2		8.8	
100℃でのムーニ粘度							
ML1+4	96	78	76	74		71	
149℃でのODR, 角度1°, 12分タイマ							
M _L , dN-M	19.7	14.9	14.0	12.2	11.5	10.4	10.2
M _H , dN-M	59.7	57.4	54.2	52.0	52.8	49.3	49.8
t ₅₁ , 分	3.5	2.8	2.8	4.3	3.8	4.7	4.4
t ₉₀ , 分	5.7	5.6	5.9	7.5	7.1	8.2	8.2
物理的性質、190℃で硬化したt ₉₀							
硬度, ショアA	67	67	66	66	66	66	66
伸び, %	630	570	570	540	440	500	460
100%モジュラス, kg/cm ²	19.7	23.9	25.3	26.7	26.7	26.7	27.4
200%モジュラス, kg/cm ²	36.6	50.6	54.1	56.2	59.1	55.5	59.8
300%モジュラス, kg/cm ²	58.3	86.5	91.4	97.7	103.3	96.3	105.5
引張り強さ, kg/cm ²	187.0	204.6	222.2	201.1	174.4	189.8	189.1
DIN 摩耗性, mm ³	86	75	67	74	71	65	73
Akron 摩耗性, mm ³	0.46	0.48	0.35	0.39	0.41	0.45	0.44

実施例15：低ころがり抵抗性タイヤ配合物

低ころがり抵抗性タイヤ配合物中で以下のシラン類を試験した：TESPT (A) ; TESPM (B) ; 3-アセチルチオ-1-プロピルトリメトキシシラン (C) ; 3-アセチルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン (D) ; 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン (E) ; 3-パルミトイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン (F) ; 3-エチルヘキサノイル-1-プロピルトリエトキシシラン (G) ; 3-プロピオニルチオ-1-プロピルトリメトキシシラン (H)

；3-ベンゾイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン（I）；アセチルチオメチルトリメトキシシラン（J）；アセチルチオエチルトリメトキシシラン（K）；アセチルチオエチルトリエトキシシラン（L）；アセトチオエチルメチルトリメトキシシラン（M）；アセチルチオオクチルトリメトキシシラン（N）；アセチルチオオクチルトリエトキシシラン（O）；アセチルチオシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン（P）およびアセトチオノルボルニルエチルトリメトキシシラン（Q）。配合処方（量はp h rで与えられる）は、75ソルフレックス（SOLFLEX）1216SSBR；25ブーデン（B u d e n e）1207BR；80ゼオシル（Z E O S I L）1165MPシリカ；32.5サンデックス（SUNDEX）3125加工オイル；2.5カドックス（KADOX）720-C酸化亜鉛；1.0インダストレン（INDUSTRENE）Rステアリン酸；2.0サントフレックス（SANTOFLEX）13酸化防止剤；1.5M4067マイクロワックス；3.0カーボンブラック-N330；1.4ゴム製造業者用硫黄-104；1.7CBS；2.0DGP；表に示されているシラン、である。

表5

シリシ	A	B	B X	C	C X	D	D X	E	E X	F	F X	G	H	H X
追加硫黄 量	7.0	6.36	6.36	6.33	6.33	7.45	7.45	9.69	9.69	12.67	12.67	9.62	6.7	6.7
100℃でのムーニ粘度														
ML1+4	94	74	74	72	--	62	--	55	--	50	--	52	66	--
135℃でのムーニ・スコッチ														
MS1+, t ₃ , 分	6.2	9.9	9.0	6.9	7.5	6.3	6.3	10.4	9.6	13.0	11.9	16.8	8.3	7.7
MS1+, t ₁₀ , 分	8.9	12.6	11.5	9.3	10.2	7.6	7.8	11.7	11.7	14.6	13.9	19.0	9.9	9.6
149℃, 角度1°, 30分タイマでのODR														
M _L , dN-M	9.6	8.1	8.1	8.7	8.5	7.9	7.7	6.7	6.8	5.7	5.7	5.5	8.2	7.9
M _H , dN-M	31.8	29.5	34.5	32.0	36.7	29.9	33.9	27.8	32.3	26.8	30.7	31.6	30.1	34.6
t ₃ , 分	4.5	5.4	5.1	4.1	4.5	3.6	3.5	5.6	5.5	7.0	6.8	9.1	4.5	4.4
t ₉₀ , 分	17.6	10.4	14.1	11	11.5	8.0	7.5	11.3	9.8	12.3	11.0	14.1	9.5	9.0
物理的性質, 190℃で硬化したt ₉₀														
硬度, ショアA	57	58	60	64	66	59	60	53	55	51	54	56	58	60
伸び, %	420	560	440	660	570	630	540	600	490	740	610	600	610	540
100%モジュラス, kg/cm ²	20.4	16.9	22.5	17.6	22.5	15.5	19.0	14.1	17.6	12.7	15.5	15.5	16.2	20.4
200%モジュラス, kg/cm ²	58.4	40.1	59.8	38.7	54.8	34.5	49.9	34.5	49.2	27.4	36.6	35.9	38.0	52.7
300%モジュラス, kg/cm ²	123.7	84.4	123.0	73.8	105.5	71.7	104.1	77.3	105.5	55.5	71.0	69.6	80.2	108.3
引張り強さ, kg/cm ²	210.9	210.3	211.6	225.0	250.3	223.6	236.2	227.8	213.7	205.3	186.3	175.8	234.1	244.7
DIN摩耗性, mm ³	71	69	76	114	97	131	90	99	92	--	--	157	127	94
100℃での発熱性, 17.5%圧縮, 静荷重99KPa, 2.5分走行														
デルタT, °C	13.3	18.9	13.3	32.2	18.3	21.1	13.3	12.2	8.9	--	--	10.5	18.9	12.2
永久変形, %	6.2	10.5	6.3	25.3	12.3	14.5	9.8	5.0	4.6	--	--	7.0	11.0	7.7
動的性質: 伸び0.15%, 10Hz, 振じりモード														
0℃でのG', dyn/cm ² × 10 ⁷	6.73	12.8	12.4	20.1	16.6	12.8	10.4	4.80	4.62	6.40	5.93	9.29	10.1	9.54
60℃でのG', dyn/cm ² × 10 ⁷	3.00	5.13	5.15	8.73	2.67	5.10	1.93	2.44	0.82	2.42	1.13	1.88	4.18	1.76
0℃でのG'', dyn/cm ² × 10 ⁷	1.46	2.44	2.43	3.39	7.06	2.47	4.05	0.98	2.00	1.27	2.17	3.64	2.07	3.72
60℃でのG'', dyn/cm ² × 10 ⁶	2.93	5.23	4.47	8.35	5.33	5.79	3.21	2.14	1.27	2.34	1.23	3.08	4.62	2.72
0℃でのタンデルタ	0.216	0.191	0.166	0.168	0.161	0.192	0.185	0.205	0.177	0.199	0.191	0.202	0.205	0.184
60℃でのタンデルタ	0.098	0.102	0.087	0.096	0.075	0.114	0.079	0.088	0.064	0.097	0.057	0.085	0.110	0.073
比, 0℃/60℃	2.22	1.88	2.26	1.75	2.15	1.68	2.34	2.33	2.77	2.05	3.35	2.39	1.96	2.52

表5 (続き)

シラン 追加硫黄 量	I	J	K	K	L	L	M	M	N	N	O	O	P	Q
100℃でのムーニ粘度 ML1+4	9.1	6.7	5.96	5.96	7.08	7.08	5.54	5.54	8.19	8.19	9.31	9.31	8.14	8.46
135℃でのムーニ・スコーチ MS1+, t ₃ , 分	55	69	73	--	63	--	71	--	65	--	54	--	52	63
MS1+, t ₁₈ , 分	11.5	2.5	4.6	4.3	4.5	4.6	4.7	4.9	9.4	8.9	11.5	11.2	8.9	9.5
149℃, 角度1°, 30分タイマでのODR	13.5	3.5	5.6	5.6	5.3	5.6	5.8	6.1	12.6	11.9	13.2	13.3	10.7	11.3
M _L , dN-M	6.2	8.8	9.5	9.0	6.8	7.7	9.4	9.3	8.6	8.5	6.7	6.6	7.0	6.8
M _H , dN-M	35.0	32.5	29.8	34.1	27.5	31.3	33.9	38.1	34.5	37.0	30.7	34.7	38.4	37.6
t ₉₀ , 分	6.3	1.9	2.8	2.8	2.8	2.8	3.0	2.9	5.3	4.8	5.6	5.9	4.8	5.5
物理的性質, 190℃で硬化したt90	11.3	17.0	16.8	15.3	11.3	9.5	13.5	11.8	12.0	11.9	10.3	10.9	10.5	10.0
硬度, ショアA	62	61	61	65	56	58	66	65	61	63	57	58	67	66
伸び, %	560	440	500	470	580	560	530	530	640	590	580	640	580	580
100%モジュラス, kg/cm ²	19.0	19.0	19.0	20.4	14.8	17.6	21.1	22.5	17.6	21.1	15.5	18.3	21.1	22.5
200%モジュラス, kg/cm ²	47.8	51.3	43.6	51.3	33.7	42.9	47.1	55.5	41.5	52.7	34.5	46.4	48.5	52.7
300%モジュラス, kg/cm ²	107.5	109.0	84.4	105.5	69.6	91.4	87.9	105.5	80.9	100.5	71.7	92.8	86.5	94.2
引張り強さ, kg/cm ²	210.9	198.2	184.9	208.1	199.0	234.8	196.9	225.7	227.1	241.9	203.2	208.1	219.4	210.9
DIN摩耗性, mm ³	133	88	113	103	133	96	101	96	100	94	113	97	141	132
100℃での発熱性, 17.5%圧縮, 静荷重9KPa, 2.5分走行	12.8	15.6	21.7	18.1	28.9	16.7	25.0	16.9	21.1	15.6	14.4	10.0	17.2	15.0
デルタT, °C	7.9	10.8	13.7	8.7	23.2	11.2	17.3	9.2	16.8	12.6	11.0	7.5	12.7	10.8
永久変形, %	17.9	10.8	18.2	16.1	10.1	8.94	27.7	22.2	14.9	12.4	10.2	8.10	27.6	23.8
動的性質: 伸び0.15%, 10Hz, 振じりモード	0℃でのG', dyn/cm ² × 10 ⁷	2.99	2.16	6.60	2.70	4.30	9.54	3.39	5.72	2.33	4.25	1.55	3.72	3.59
60℃でのG', dyn/cm ² × 10 ⁷	0℃でのG'', dyn/cm ² × 10 ⁷	5.38	3.92	3.27	5.86	2.12	3.65	4.33	7.79	2.93	2.06	2.80	10.8	9.04
0℃でのG'', dyn/cm ² × 10 ⁶	60℃でのG', dyn/cm ² × 10 ⁶	6.83	4.87	9.41	5.92	5.32	2.92	14.0	9.17	5.75	4.06	2.44	12.4	9.61
0℃でのタンデルタ	0℃でのG'', dyn/cm ² × 10 ⁶	0.167	0.201	0.180	0.167	0.210	0.156	0.153	0.197	0.187	0.202	0.192	0.135	0.151
60℃でのタンデルタ	0℃でのタンデルタ	0.107	0.124	0.143	0.101	0.124	0.080	0.147	0.101	0.075	0.096	0.087	0.115	0.106
比, 0℃/60℃	1.56	1.67	1.26	1.65	1.69	2.41	1.06	1.30	1.95	2.49	2.10	2.21	1.18	1.42

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07F7/18 C08J5/08 C08K5/54		International Application No. PCT/US 98/17391
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07F C08J C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 08 931 A (DYNAMIT NOBEL AG) 9 September 1976 see the whole document	1-20
X	US 3 922 436 A (BELL, R.H. ET AL.) 25 November 1975 see the whole document	1-20
X	US 3 692 812 A (BERGER, A.) 19 September 1972 see the whole document	1-20
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date, or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 November 1998		Date of mailing of the international search report 01/12/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rinkel, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. 1st Application No.

PCT/US 98/17391

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 784 072 A (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & CIE) 16 July 1997 see the whole document & AU 10082 97 A (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & CIE) 17 July 1997 cited in the application	1-20 1-20
X	DE 38 13 678 A (BRIDGESTONE CORP.) 10 November 1988 see Table 2	1-20
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 10, 4 September 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 79474, ITO, K. ET AL.: "epoxy resin potting compositions for semiconductor devices" XP002084435 see abstract & JP 63 248821 A (SHIN-ETSU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD)	1
X	GORNOWICZ, G. A. ET AL.: "preparation of silylalkanethiols" THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 33, no. 7, 1968, pages 2918-2924, XP002084433 see the whole document	1
X	VORONKOV, M. G. ET AL.: "trialkoxysilylalkanethiol and bis(trialkoxysilylalkyl) sulfides" IZVESTIYA AKADEMII NAUK SSSR, no. 8, 1977, pages 1849-1851, XP002084434 see the whole document	1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/17391

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2508931 A	09-09-1976	BE 839009 A FR 2303023 A GB 1536468 A JP 51110523 A NL 7602102 A SE 7601507 A US 4060539 A	16-06-1976 01-10-1976 20-12-1978 30-09-1976 03-09-1976 02-09-1976 29-11-1977
US 3922436 A	25-11-1975	NONE	
US 3692812 A	19-09-1972	NONE	
EP 784072 A	16-07-1997	FR 2743564 A AU 1008297 A CA 2194899 A HU 9700086 A JP 9194638 A PL 317847 A	18-07-1997 17-07-1997 12-07-1997 28-08-1997 29-07-1997 21-07-1997
DE 3813678 A	10-11-1988	JP 1020246 A JP 1886208 C JP 6006366 B US 4820751 A	24-01-1989 22-11-1994 02-02-1994 11-04-1989

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) July 1992

フロントページの続き

- (72)発明者 ウェラー, キース・ジェイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州10703, ヨ
ンカーズ, アン・マリー・ブレイス 16
- (72)発明者 ボール, エリック・アール
アメリカ合衆国ニューヨーク州10549, マ
ウント・キスコ, カンタベリー・ウェイ
2501

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成16年12月9日(2004.12.9)

【公表番号】特表2001-505225(P2001-505225A)

【公表日】平成13年4月17日(2001.4.17)

【出願番号】特願平11-513639

【国際特許分類第7版】

C 0 7 F 7/18

C 0 8 K 5/541

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 101/00

【F I】

C 0 7 F 7/18 Q

C 0 7 F 7/18 Y

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/54

【手続補正書】

【提出日】平成16年2月26日(2004.2.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成16年2月26日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成11年 特許願 第513639号

2. 補正をする者

名 称 クロンプトン・コーポレーション

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区
ユアサハラ法律特許事務所

電 話 3270-6641~6646

氏 名 (8970) 弁理士 社 本 一 夫



4. 補正対象書類名

請求の範囲

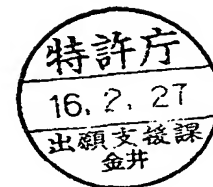
5. 補正対象項目名

請求の範囲

方式
審査

6. 補正の内容

別紙の通り



(別紙)

請求の範囲を下記の通り補正する

『1. $[[(\text{ROC}(=\text{O}))_p - (\text{G})_r]_k - \text{Y-S}]_r - \text{G} - (\text{SiX}_3)_z$ (1); および、

$[(\text{X}_3\text{Si})_q - \text{G}]_a - [\text{Y} - [\text{S-G-SiX}_3]_b]_c$ (2)、

から成る群から選ばれる保護化メルカプトシラン；

式中：

Y は以下の基： $-\text{C}(=\text{NR})-$ ； $-\text{SC}(=\text{NR})-$ ； $-\text{SC}(=\text{O})-$ ； $-\text{OC}(=\text{O})-$ ； $-\text{S}(=\text{O})-$ ； $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ； $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ ； $(-\text{NR})\text{S}(=\text{O})_2-$ ； $-\text{SS}(=\text{O})-$ ； $-\text{OS}(=\text{O})-$ ； $-(\text{NR})\text{S}(=\text{O})-$ ； $-\text{SS}(=\text{O})_2-$ ； $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{O})-$ ； $-(\text{S})\text{P}(=\text{O})(-)_2$ ； $(-\text{S})_2\text{P}(=\text{S})-$ ； $-(\text{S})\text{P}(=\text{S})(-)_2$ ； $-\text{P}(=\text{O})(-)_2$ ； $(-\text{NR})_2\text{P}(=\text{O})-$ ； $(-\text{NR})(-\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ ； $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P}(=\text{O})-$ ； $(-\text{O})(-\text{S})\text{P}(=\text{O})-$ ； $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-$ ； $-(\text{O})\text{P}(=\text{O})-$ ； $-(\text{NR})\text{P}(=\text{O})-$ ； $(-\text{NR})_2\text{P}(=\text{S})-$ ； $(-\text{NR})(-\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ ； $(-\text{O})(-\text{NR})\text{P}(=\text{S})-$ ； $(-\text{O})(-\text{S})\text{P}(=\text{S})-$ ； $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-$ ； $-(\text{O})\text{P}(=\text{S})-$ ；および $-(\text{NR})\text{P}(=\text{S})-$ 、から成る群から選ばれる多価の種： $(\text{Q})_2\text{A}(=\text{E})$ であり、ここで、その不飽和ヘテロ原子(E)に付いている原子(A)は、基Gを経由してケイ素原子に連結されている硫黄に付いており；

各 R は、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各 R は 1 から 18 個までの炭素原子を含んでおり；

各 G は、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される一価もしくは多価の基で、1 から 18 個までの炭素原子を含んでおり、但し、G は、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α 、 β 不飽和カルボニルを含んでいるシランでなく、且つ、若し G が一価なら、G は水素原子であり得る；

X は、独立に、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RC}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}_2\text{NO}-$ 或いは $\text{R}_2\text{N}-$ 、 $-\text{R}$ 、 $-(\text{OSiR}_2)_i(\text{OSiR}_3)_j$ からなる群から選ばれる基であり、ここで、R および G の各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つの X は $-\text{R}$ でなく；

p は 0 から 5 までであり；r は 1 から 3 までであり；z は 0 から 2 まで

であり； q は 0 から 6 までであり； a は 0 から 7 までであり； b は 1 から 3 までであり； j は 0 から 1 までであるが、 p が 1 の場合だけ 0 であり、 c は 1 から 6 までであり； t は 0 から 5 までであり； s は 1 から 3 までであり； k は 1 から 2 までであって、但し、(A) 若し A が炭素、硫黄またはスルホニルであれば、(i) $a+b=2$ そして (ii) $k=1$ であり；(B) 若し A がリンであれば、(i) $c>1$ で且つ (ii) $b=1$ でなければ、 $a+b=3$ で、いずれの場合も $a=c+1$ であり；そして (C) 若し A がリンであれば、 k は 2 である。

2. R が、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、フェニル、トリル、フェネチル、ノルボルニル、ノルボルネニル、エチルノルボルニル、エチルノルボルネニル、エチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキセニルおよびシクロヘキシルシクロヘキシル基からなる群から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載の保護化メルカプトシラン。

3. 式 (1) で規定される、請求の範囲第 1 項に記載の保護化メルカプトシラン。

4. 式 (2) で規定される、請求の範囲第 1 項に記載の保護化メルカプトシラン。

5. 部分的に加水分解されている、請求の範囲第 1 項に記載の保護化メルカプトシラン。

6. X が、メトキシ、エトキシ、イソブトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、アセトキシおよびオキシマート基から成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載の保護化メルカプトシラン。

7. p が 0 から 2 までであり； X が $RO-$ または $RC(=O)O-$ であり； R が水素、フェニル、イソプロピル、シクロヘキシル、イソブチル基から成る

群から選ばれ；G が置換フェニルまたは、 C_2 から C_{12} までの置換直鎖アルキルである、請求の範囲第 1 項に記載の保護化メルカプトシラン。

8.
 - a. ゴム、保護化メルカプトシランおよび無機充填材を混合し；
 - b. 工程 (a) の混合物に、そのメルカプトシランを脱保護化するための脱保護化剤および硬化剤を混合し、そして
 - c. その混合物を硬化させる、
 工程を含んでなる、充填材含有ゴムの製造方法。

9. 該メルカプトシランが、2-トリエトキシシリル-1-エチルチオアセテート；2-トリメトキシシリル-1-エチルチオアセテート；2-(メチルジメトキシシリル)-1-エチルチオアセテート；3-トリメトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；トリエトキシシリルメチル-チオアセテート；トリメトキシシリルメチル-チオアセテート；トリイソプロポキシシリルメチル-チオアセテート；メチルジエトキシシリルメチル-チオアセテート；メチルジメトキシシリルメチル-チオアセテート；メチルジイソプロポキシシリルメチル-チオアセテート；ジメチルジエトキシシリルメチル-チオアセテート；ジメチルメトキシシリルメチル-チオアセテート；ジメチルイソプロポキシシリルメチル-チオアセテート；2-トリイソプロポキシシリル-1-エチルチオアセテート；2-(メチルジエトキシシリル)-1-エチルチオアセテート；2-(メチルジイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセテート；2-(ジメチルエトキシシリル)-1-エチルチオアセテート；2-(ジメチルメトキシシリル)-1-エチルチオアセテート；2-(ジメチルイソプロポキシシリル)-1-エチルチオアセテート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；3-トリイソプロポキシシリル-1-プロピルチオアセテート；3-メチルジエトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；3-メチルジイソプロポキシシリル-1-プロピルチオアセテート；1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルシクロヘキサン；1-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-3-チオアセチルシクロヘキサン；2-トリエトキシシリル-5

-チオアセチルノルボルネン；2-トリエトキシシリル-4-チオアセチルノルボルネン；2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-5-チオアセチルノルボルネン；2-(2-トリエトキシシリル-1-エチル)-4-チオアセチルノルボルネン；1-(1-オキソ-2-チア-5-トリエトキシシリルフェニル)安息香酸；6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-5-ヘキシルチオアセテート；8-トリエトキシシリル-1-オクチルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-7-オクチルチオアセテート；6-トリエトキシシリル-1-ヘキシルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-5-オクチルチオアセテート；8-トリメトキシシリル-1-オクチルチオアセテート；1-トリメトキシシリル-7-オクチルチオアセテート；10-トリエトキシシリル-1-デシルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-9-デシルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-2-ブチルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-3-ブチルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-3-メチル-2-ブチルチオアセテート；1-トリエトキシシリル-3-メチル-3-ブチルチオアセテート；3-トリメトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；3-トリエトキシシリル-1-プロピル-チオパルミテート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオオクトエート；3-トリエトキシシリル-1-プロピル-チオベンゾエート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルチオ-2-エチルヘキサノエート；3-メチルジアセトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；3-トリアセトキシシリル-1-プロピルチオアセテート；2-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート；2-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート；1-メチルジアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート；1-トリアセトキシシリル-1-エチルチオアセテート；トリス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)トリチオホスフェート；ビス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)メチルジチオホスホネート；ビス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)エチルジチオホスホネート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルジメチルチオホスフィネート；3-トリエトキシシリル-1-プロピルジエチルチオホスフィネート；トリス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)テトラチオホスフェート；ビス-(3-トリエトキシシリル-1-プロピル)メチルトリチオホスホネート；ビス-(3-トリ

エトキシシリル-1-プロピル) エチルトリチオホスホネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルジメチルジチオホスフィネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルジエチルジチオホスフィネート ; トリス-(3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル)トリチオホスフェート ; ビス-(3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル)メチルジチオホスホネート ; ビス-(3-メチルジメトキシシリル-1-プロピル)エチルジチオホスホネート ; 3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルジメチルチオホスフィネート ; 3-メチルジメトキシシリル-1-プロピルジエチルチオホスフィネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルメチルチオスルフェート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルメタンチオスルホネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルエタンチオスルホネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルベンゼンチオスルホネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルトルエンチオスルホネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルナフタレンチオスルホネート ; 3-トリエトキシシリル-1-プロピルキシレンチオスルホネート ; トリエトキシシリルメチルメチルチオスルフェート ; トリエトキシシリルメチルメタンチオスルホネート ; トリエトキシシリルメチルエタンチオスルホネート ; トリエトキシシリルメチルベンゼンチオスルホネート ; トリエトキシシリルメチルトルエンチオスルホネート ; トリエトキシシリルメチルナフタレンチオスルホネート ; トリエトキシシリルメチルキシレンチオスルホネート、から成る群から選ばれる請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 反応 1) メルカプトシランと、希望する生成物中に存在するチオエステル基に対応する一酸無水物との反応 ; 2) メルカプトシランのアルカリ金属塩と、適切な酸無水物もしくは酸ハライドとの反応 ; 3) メルカプトシランとエステルとの間の、当該エステルに対応する酸のアルカリ金属塩の存在下でのエステル交換反応 ; 4) チオエステルシランと他のエステルとの間でのエステル交換反応 ; 5) 1-シラ-2-チアシクロペンタンもしくは 1-シラ-2-チアシクロヘキサンとエステルとの間でのエステル交換反応 ; および 6) チオ酸のアルカリ金属塩とハロアルキルシランの反応、

から成る群から選ばれる、保護化メルカプトシランを製造する方法。

11. 酸塩化物または酸無水物が、それぞれ、無機の酸塩化物または無機の酸無水物である、請求の範囲第 10 項に記載の方法。

12. ゴム組成物であり、

a. $[(\text{ROC}(=\text{O}))_p - (\text{G})_j]_k - \text{Y-S}]_r - \text{G} - (\text{SiX}_3)_s$ (1) ; および、

$[(\text{X}_3\text{Si})_q - \text{G}]_a - [\text{Y} - [\text{S-G-SiX}_3]_b]$ (2) からなる群から選ばれる保護化メルカプトシラン、式中：

Y は $-\text{C}(=\text{O})-$;

各 R は、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各 R は 1 から 18 個までの炭素原子を含んでおり；

各 G は、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される一価もしくは多価の基で、1 から 18 個までの炭素原子を含んでおり；但し、G は、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α , β 不飽和カルボニルを含んでいるシランでなく、且つ、G は水素原子であることができ；

X は、独立に、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RC}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}_2\text{NO}-$ 或いは $\text{R}_2\text{N}-$ 、 $-\text{R}$ 、 $-(\text{OSiR}_2)_t(\text{OSiR}_3)$ からなる群から選ばれる基であり、R および G の各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つの X は $-\text{R}$ ではなく；

p は 0 であり；r は 1 から 3 までであり；q は 0 から 6 までであり；a は 0 から 7 までであり；b は 1 から 2 であり；j は 1 であり；c は 1 から 6 までであり；t は 0 から 5 までであり；s は 1 から 3 までであり；k は 1 であり；そして $a+b=2$ である；

b. 有機重合体；および

c. 充填材；

を含んでなり、本質的に官能化されたシロキサンを含まない、ゴム組成物。

13. 次式： $X_3SiGSC(=O)GC(=O)SGSiX_3$ のシラン；

ここで、各 R は、独立に、水素、不飽和結合を含んでいることも、含んでいないこともある、直鎖、環式あるいは分岐アルキル基、アルケニル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれ、各 R は 1 から 18 個までの炭素原子を含んでおり；

各 G は、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される二価の基で、1 から 18 個までの炭素原子を含んでおり；但し、G は、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α , β 不飽和カルボニルを含んでいるシランではなく；

X は、独立に、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 或いは R_2N- 、 $-R$ 、 $-(OSiR_2)_t(OSiR_3)$ からなる群から選ばれる基であり、ここで、R および G の各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つの X は $-R$ ではなく；そして

t は 0 から 5 までである。

14. 次式：

$[(ROC(=O))_p-(G)_j]_k-Y-S]_r-G-(SiX_3)_s$ (1)；および

$[(X_3Si)_q-G]_a-[Y-[S-G-SiX_3]_b]$ (2)

からなる群から選ばれる保護化メルカプトシランであり；

式中：

Y は $-C(=O)-$ ；

R は、カルボニル基に付いている第 1 炭素を含んでおり、そして、 C_2-C_{12} アルキル基であり、

各 G は、独立に、アルキル、アルケニル、アリールまたはアラルキルの置換により誘導される一価もしくは多価の基で、1 から 18 個までの炭素原子を含むことができ；但し、G は、そのシランがチオカルボニル基の次に炭素-炭素二重結合を含む α , β 不飽和カルボニルを含んでいるシランではなく；

X は、独立に、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 或いは R_2N-

、 $-R$ 、 $-(OSiR_2)_r(OSiR_3)_q$ からなる群から選ばれる基であり、ここで、 R および G の各々は、上と同じであり、そして少なくとも一つの X は $-R$ ではなく；そして、

p は 2 から 5 までであり； r は 1 から 3 までであり； q は 0 から 6 までであり； a は 0 から 7 までであり； b は 1 から 2 までであり； j は 1 であり； c は 1 から 6 までであり、 t は 0 から 5 までであり； s は 1 から 3 までであり； k は 1 であり；そして $a+b=2$ 、である。』

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.